

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Kemian tekniikan osasto


Antti Hasanen

HYDRAUSPROSESSIN LASKENTA

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkistettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten.

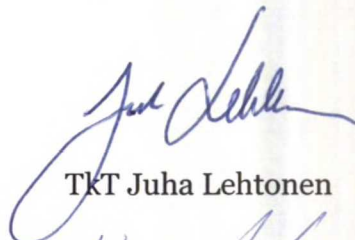
Espoossa 29.11.2002

Valvoja:

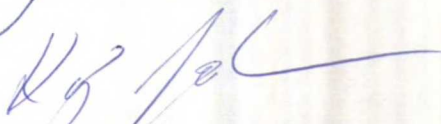


Professori Juhani Aittamaa

Ohjaajat:



TKT Juha Lehtonen



DI Kaj Jakobsson

Esipuhe

Tämä diplomityö on tehty Teknillisen korkeakoulun kemian tekniikan osastolla, kemian laitetekniikan ja tehdassuunnittelun laboratoriossa yhteistyössä Neste Engineering Oy:n kanssa 20.5.–29.11.2002 välisenä aikana.

Työn ohjaajana toimi TkT Juha Lehtonen Neste Engineering Oy:stä. Hänen lisäksi Neste Engineeringin puolesta työni etenemistä seurasi dosentti, TkT Kari I. Keskinen. Heitä haluan kiittää hyvin sujuneesta yhteistyöstä.


Työn toiselle ohjaajalle DI Kaj Jakobssonille kuuluvat kiitokset suuresta avusta FLOWBAT:iin liittyvien ongelmien ratkomisessa sekä laskentamallien kehityksessä. Työn valvojaa, professori Juhani Aittamaata, kiitän hänen tarjoamastaan kiinnostavasta aiheesta sekä osoittamastaan suuresta mielenkiinnosta aikaansaannoksiani kohtaan.

Erityiset kiitokset haluan osoittaa Kemian laitetekniikan ja tehdassuunnittelun laboratorion henkilökunnalle rennon työilmapiirin luomisesta ja virkistävistä kahvipöytäkeskusteluista.

Kiitos vanhemmilleni koko opiskeluni aikaisesta kannustuksesta sekä tuesta tekemissäni valinnoissa.

Terhi, kiitos onnellisista yhteisistä hetkistämme.

Espoossa 29.11.2002


Antti Hasanen

Tekijä Antti Hasanen	Päiväys 29.11.2002 Sivumäärä 86 (+25)
Työn nimi Hydrausprosessin laskenta	
Professuuri Kemian laitetekniikka	Koodi Kem-42
Työn valvoja professori Juhani Aittamaa	
Työn ohjaajat Tkt Juha Lehtonen, DI Kaj Jakobsson	
<p>Yleisin teollisuudessa käytetty kolmifaasireaktorityyppi on triklekerrosreaktori (trickle-bed reactor). Sitä käytetään paljon öljynjalostuksen vetykäsittelyprosesseissa. Sovelluksia löytyy myös bioprosessien ja ympäristötekniikan alueilta.</p> <p>Tärkeimmät triklekerrosreaktorin suunnittelussa tarvittavat hydrodynaamiset parametrit ovat painehäviö, nestesisäلتö (hold-up) ja katalyytin kastumisen tehokkuus, jotka riippuvat reaktorissa vallitsevasta virtaustypistä. Reaktorissa aineensiirtovastukset ovat kaasu-neste- ja neste-kiinteä-rajapinnoilla sekä katalyytin huokosissa. Kolmen faasin ja tapahtuvien reaktioiden välisiä vuorovaikutuksia on vaikea kuvata matemaattisesti. Kirjallisuudessa esitettyjen korrelaatioiden pätevyysalue on usein kapea ja niiden yleisestä soveltuvuudesta ei ole yksimielisyyttä. Tässä työssä on esitetty uusimpia korrelaatioita triklekerrosreaktorin hydrodynaamisten parametrien sekä aineensiirtokertoimien laskentaan. Näistä kiinnostavimpia ovat uuden tyyppiset, neuroverkkomallitusta hyödyntävät korrelaatiot.</p> <p>Vastavirtaoperointia suositaan kemian tekniikassa tehokkaan aineen- ja lämmönsiirron takia. Tästä huolimatta kiinteäkerroksisten kolmifaasireaktoriin vastavirtasovellutuksia on vähän. Tämä johtuu suuresta tulvimisriskistä. Käytettävien virtausnopeuksien alue on tästä syystä kapea, mikä huonontaa reaktorin joustavuutta prosessiolosuhteiden muutoksiin. Kirjallisuusosassa tutustutaan myös vastavirtaoperoinnin mahdollisuuksiin ja sovellutuksiin.</p> <p>Kokeellisen osan mallireaktionä toimi iso-okteenin hydraus. Prosessin tuotetta iso-oktaania (2,2,4-trimetyylipentaani) kaavaillaan Kaliforniassa kiellettävän bensiinikomponentin, MTBE:n (metyyli-tert-butyylietteri), korvaajaksi. Prosessia mallitettiin sekä myötä- että vastavirtalaitteelle tehdyillä laskentamalleilla FLOWBAT-simulointiohjelmalla.</p> <p>Myötävirtamallilla (triklekerrosreaktori) testattiin kirjallisuusosassa esitettyjä korrelaatioita. Neuroverkkokorrelaatioiden todettiin kuvaavan myötävirtareaktorin hydrodynaamisia ja aineensiirtoparametrejä eri virtausnopeuksilla erittäin hyvin. Niiden käyttöä reaktorin suunnittelussa voidaan suositella. Työssä kehitetty, ns. rate-based -tislusaskaleeseen perustuva vastavirtareaktorimalli vastaa oletettua reaktorin käyttäytymistä hyvin. Sen antama tieto reaktorissa tapahtuvista ilmiöistä on arvokasta suunnittelua tehtäessä.</p>	

Author Antti Hasanen	Date 29.11.2002
	Pages 86 (+25)
Title of thesis Calculation of a Hydrogenation Process	
Chair Chemical Engineering	Chair Code Kem-42
Supervisor Professor Juhani Aittamaa	
Instructors Dr. Tech. Juha Lehtonen, M.Sc.(Tech) Kaj Jakobsson	
<p>Trickle bed reactors are used widely in chemical industry, particularly in hydrotreating of various oil fractions. Some applications can be found also in bioprocesses and environmental technologies.</p> <p>Several parameters are needed to design a trickle bed reactor. The most important hydrodynamic parameters are pressure drop, hold-up and catalyst wetting efficiency, which depend on the prevailing flow regime. Significant mass transfer resistances take place on gas-liquid and liquid-solid interfaces and inside the catalyst pores. Interactions between the three phases and simultaneously occurring chemical reactions make mathematical modeling of the reactor difficult. None of the correlations found in the open literature are widely accepted. Some of the recent correlations for hydrodynamic parameters and mass transfer coefficients are presented in the literature section of this work. Neural network based correlations are the newest and most interesting approach.</p> <p>Countercurrent operation is favoured in unit operations of chemical engineering due to more effective mass and heat transfer. Nevertheless the countercurrent applications of fixed bed reactors are rare because of high flooding risk. Therefore the operation window becomes narrow and inflexible for changes in the process. In the literature section some possibilities and applications of the countercurrent operation of a fixed bed reactor are also discussed.</p> <p>The case study in this work is the hydrogenation of isooctene. The product, isooctane (2,2,4-trimethylpentane), is due to replace the banned petrol component MTBE (methyl-<i>tert</i>-butylether) in California. In the experimental section of this work FLOWBAT flowsheet simulation program was used as a tool for modeling co-current and countercurrent operation of a fixed bed reactor.</p> <p>Co-current model (trickle bed reactor) was used to compare the correlations presented in the literature section. Neural network based correlations were found to predict hydrodynamic and mass transfer parameters well. They are recommended mostly because of the wide database behind them. A modified rate-based distillation model was applied for the calculation of countercurrent operation. The model developed in this work was found to be a useful tool for the design of a countercurrent fixed bed reactor.</p>	

SISÄLLYSLUETTELO

Symboliluettelo

1 Johdanto.....	1
KIRJALLISUUSOSA.....	3
2 Kiinteäkatalyyttiset kolmifaasireaktorit	3
2.1 Vetykäsittelyt triklekerrosreaktoreissa	6
2.2 Lämpötilan hallinta hydrausreaktoreissa.....	7
3 Triklekerrosreaktorin hydrodynamiikka ja aineensiirto.....	9
3.1 Virtausalueet ja korrelaatiot niiden ennustamiseen	9
3.1.1 Holub <i>et al.</i> virtausaluemalli.....	12
3.1.2 Larachi <i>et al.</i> (1993) virtausaluemalli	13
3.1.3 Wang <i>et al.</i> virtausaluemalli	14
3.1.4 Attoun ja Ferschneiderin virtausaluemalli	15
3.1.5 Larachi <i>et al.</i> (1999) virtausaluemalli.....	15
3.2 Nestesisältö (hold up) ja nestesisältökorrelaatiot.....	16
3.2.1 Larachi <i>et al.</i> (1991a) kokonaisnestesisältömalli LIR-alueelle.....	17
3.2.2 Tsamatsoulisin ja Papayannakosin kokonaisnestesisältömalli LIR- alueelle.....	18
3.2.3 Fun ja Tanin kokonaisnestesisältömalli LIR-alueelle	18
3.2.4 Burghard <i>et al.</i> dynaaminen nestesisältömalli LIR- ja HIR-alueille	19
3.2.5 Xiao <i>et al.</i> dynaaminen nestesisältömalli HIR-alueelle	20
3.2.6 Saez <i>et al.</i> staattinen nestesisältömalli	20
3.2.7 Mao <i>et al.</i> staattinen nestesisältömalli	21

3.3 Painehäviö ja painehäviökorrelaatiot	22
3.3.1 Lovityyppiset painehäviö- ja nestesisältömallit LIR-alueelle	23
3.3.2 Iliuta <i>et al.</i> (1999a) puhdas neuroverkkomalli LIR- ja HIR-alueiden painehäviölle sekä kokonaisnestesisällölle.....	24
3.3.3 Attou <i>et al.</i> painehäviö- ja nestesisältömalli LIR-alueelle.....	25
3.3.4 Nemec <i>et al.</i> painehäviö- ja nestesisältömalli LIR-alueelle	26
3.3.5 Fourar <i>et al.</i> painehäviö- ja nestesisältömalli LIR-alueelle	27
3.3.6 Benkrid <i>et al.</i> painehäviö- ja nestesisältömalli HIR-alueelle.....	28
3.3.7 Pinna <i>et al.</i> painehäviö- ja nestesisältömalli HIR-alueelle	29
3.4 Aineensiirto ja aineensiirtokorrelaatiot	
triklekerrosreaktoreissa	30
3.4.1 Yaici <i>et al.</i> malli tilavuusmittaiselle kaasufilmin aineensiirtokertoimelle	31
3.4.2 Iliutan ja Thyronin malli tilavuusmittaiselle nestefilmin aineensiirtokertoimelle	32
3.4.3 Larachi <i>et al.</i> (1998) malli tilavuusmittaiselle nestefilmin aineensiirtokertoimelle	32
3.4.4 Neuroverkkomalli tilavuusmittaisille kaasu- ja nestefilmin aineensiirtokertoimille sekä rajapinnan pinta-alalle	33
3.4.5 Latifi <i>et al.</i> malli neste-kiinteä –aineensiirtokertoimelle.....	34
3.4.6 Lakotan ja Levecin malli neste-kiinteä –aineensiirtokertoimelle....	34
3.4.7 Burghart <i>et al.</i> malli neste-kiinteä –aineensiirtokertoimelle.....	35
3.5 Katalyytin kastuminen	36
3.5.1 Ringin ja Missenin malli katalyytin kastumiselle.....	37
3.5.2 Al-Dahhanin ja Dudukovicin malli katalyytin kastumiselle	38
3.5.3 Pironti <i>et al.</i> malli katalyytin kastumiselle	38
3.5.4 Larachi <i>et al.</i> (2001) neuroverkkomalli katalyytin kastumiselle	39

4	Vastavirtatoimiset kiinteäkerrosreaktorit	40
4.1	Vasta- ja myötävirtaoperoinnin vertailua	41
4.2	Vastavirtatoimisten kiinteäkerrosreaktorien tekniset edellytykset ja teolliset sovellutukset.....	44
	KOKEELLINEN OSA	46
5	Korrelaatioiden valinta ja niiden liittäminen FLOWBAT-simulointiohjelmaan	46
6	Korrelaatioiden testaus TRICKL-modulilla	50
6.1	Virtausalueet.....	51
6.2	Nestesisältö	52
6.3	Painehäviö	54
6.4	Aineensiirto	55
6.5	Katalyytin kastuminen	59
6.6	Korrelaatiovertailun tulosten tarkastelu	60
7	Vastavirtalaitteen mallitus DESIGNER-modulilla..	62
7.1	Mallin testaus.....	64
7.2	Vastavirtalaitteen mallituksen tulosten tarkastelu	68
8	Yhteenveto.....	70
9	Jatkotutkimusehdotukset	72
	Viiteluettelo	73
	Liiteluettelo.....	86
	Liitteet	

Symboliluettelo

a, a_{GL}	kaasu-neste rajapinnan ominaispinta-ala (1/m)
a_e	faasirajapinnan efektiivinen pinta-ala (1/m)
A_{GL}, B_{GL}	liikemäärän siirtymisvakiot kaasusta nesteeseen
A_{LS}, B_{LS}	liikemäärän siirtymisvakiot nesteestä kiinteään
a_s	katalyytin ominaispinta-ala (1/m) $= \frac{6(1-\varepsilon)}{\phi_p d_p} + \frac{4}{D}$
A_p	partikkelin pinta-ala (m ²)
Ca_α	faasin α dimensioton kapillaariluku $= \frac{u_\alpha \mu_\alpha}{\sigma_\alpha}$
d_e, d_p	partikkelin ekvivalentti halkaisija (mm) $= \frac{6V_p}{A_p}$
d_h	partikkelin hydraulinen halkaisija (mm) $= d_p \sqrt[3]{\frac{16\varepsilon^3}{9\pi(1-\varepsilon)^3}}$
D	reaktorin halkaisija (m)
D_α	faasin α diffuusiokerroin (m ² /s)
D_H	virtauskanavan halkaisija (m)
E_j	lämmönsiirtovuon faasien välisen rajapinnan läpi segmentissä j (W/m ²)
E_1, E_2	Ergunin yhtälön vakiot
$E_\ddot{o}$	Eötvös-luku $= \frac{\rho_L d_p^2 \varepsilon^2}{\sigma_L (1-\varepsilon)^2}$
$E_\ddot{o}'$	Muunnettu Eötvös-luku $= \frac{\rho_L d_p^2 \varepsilon^2 \phi_p^2}{\sigma_L (1-\varepsilon)^2}$
f	seinämän kitkakerroin
\bar{f}	keskimääräisen ja maksimitilavuuden suhde nesterenkaissa
f_b	katalyytin virtaukseen aiheuttama kitkakerroin

$f_{\text{int},\alpha}$	interaktiivoimien summa tilavuusyksikköä kohden faasissa α (N/m ³)
f_s, f_v	faasien väliset vuorovaikutusparametrit
$f_{w,\alpha}$	reaktorin seinän aiheuttama voima tilavuusyksikköä kohden faasissa α (N/m ³)
Fr_α	faasin α Frouden luku = $\frac{u_\alpha^2}{d_p g}$
g	putoamiskiihtyvyys
G_α	faasin α massan tyhjäputkinopeus (kg/(m ² *s))
Ga_α	faasin α Galileon luku = $\frac{gd_p^3}{v_\alpha^2}$
Ga'_α	faasin α muunnettu Galileon luku = $\frac{gd_p^3 \varepsilon^3}{v_\alpha^2 (1 - \varepsilon)^3}$
h_α	faasin α lämmönsiirtokerroin (W/(m ² *K))
h_{ld}	dynaaminen nestesisältö, neljäs lovi (neljän loven painehäviö- malli)
h_{ld}'	dynaaminen nestesisältö, kolmas lovi (neljän loven painehäviö- malli)
h_{ls}	staattinen nestesisältö, toinen lovi (neljän loven painehäviö- malli)
h_{ls}'	staattinen nestesisältö, kolmas lovi (neljän loven painehäviö- malli)
H	katalyyttikerroksen korkeus (m)
H_j	neuroverkkomallin piilokerroksen vektori
J_{D-F}	kaasun "drift flux" -nopeus (m/s)
k_α	faasin α filmin aineensiirtokerroin kaasu-neste rajapinnalla (m/s)
$k_{\alpha I}$	faasin α läpäisevyyskerroin
k_{LS}	aineensiirtokerroin neste-kiinteä -rajapinnalla (m/s)

Ka_α	faasin α Kapitzan luku = $\frac{\left(\frac{\sigma_\alpha}{\rho_\alpha}\right)^3}{g v_\alpha^4}$
M	moolimassa (g/mol)
Mo_α	faasin α Mortonin luku = $\frac{g \mu_\alpha^4}{\rho_\alpha^3 \sigma_\alpha^3}$
N	nesterenkaiden lukumäärä
$N_{i,j}$	komponentin i aineensiirtovuo faasien välisen rajapinnan läpi segmentissä j (mol/(m ² *s))
P	paine (Pa, bar)
$\Delta P/H$	kaksifaasivirtauksen paine-ero katalyyttikerroksen yli (Pa/m)
$\Delta P_\alpha/H$	faasin α paine-ero katalyyttikerroksen yli (Pa/m)
R	moolinen kaasuvakio
Re_α	faasin α Reynoldsin luku = $\frac{u_\alpha d_p}{v_\alpha}$
Re'_α	faasin α muunnettu Reynoldsin luku = $\frac{u_\alpha d_p}{v_\alpha (1 - \varepsilon)}$
Re_{OG}	Onda <i>et al.</i> mukainen kaasun Reynoldsin luku = $\frac{u_G}{a_p v_G}$
Re_{OL}	Bravon ja Fairin mukainen nesteen Reynoldsin luku = $\frac{u_L}{a_e v_L}$
S, S_k	neuroverkkomallin ulostulo (output)
S_α	faasin α kyllästymisaste = $\frac{\varepsilon_\alpha}{\varepsilon}$
S_b	dimensioton katalyyttikerroksen ominaisuuksia kuvaava luku = $\frac{a_s d_h}{(1 - \varepsilon)}$
Sc_α	faasin α Schmidtin luku = $\frac{v_\alpha}{D_\alpha}$

Sh	nestekiinteä aineensiirron Sherwoodin luku = $\frac{k_{LS}d_p}{D_L}$
Sh_α	faasin α Sherwoodin luku = $\frac{k_\alpha d_p}{D_\alpha}$
St_α	faasin α Stokesin luku = $\frac{u_\alpha v_\alpha}{gd_p^2}$
T	lämpötila (K, °C)
$u_\alpha, v_{s\alpha}$	faasin α tyhjäputkinopeus (m/s)
$u_{i\alpha}$	faasin α virtausnopeus kaasu-neste –rajapinnalla (m/s)
u_r	referenssi tyhjäputkinopeus (m/s)
U_i	neuroverkkomallin normalisoitu syöttövektori (input)
V_m	nesterenkaiden maksimitilavuus (m ³)
V_p	partikkelin tilavuus (m ³)
w_α	nopeusvektorin aksiaalinen komponentti faasissa α (m/s)
We_α	faasin α Weberin luku = $\frac{u_\alpha^2 d_p \rho_\alpha}{\sigma_\alpha}$
X_L	nesteen Lockhart-Martinellin luku, $= \frac{u_L}{u_G} \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{1/2} = \frac{1}{X_G}$
Z	kaasun puristuvuustekijä

Kreikkalaiset kirjaimet

α_G	kaasun miehittämä poikkipinta-alan osuus
δ	kaasuvirran halkaisija (m)
$\tilde{\delta}$	kaasun osuus virtausvuosta $= \frac{\delta}{D_H}$
ε	katalyyttikerroksen huokoisuus
ε_α	faasin α kokonaisnestesisältö
$\varepsilon_{\alpha D}$	faasin α dynaaminen nestesisältö
$\varepsilon_{\alpha S}$	faasin α staattinen nestesisältö
η_e	katalyytin kastuminen
η_s	katalyytin kastuminen (toinen lovi) (neljän loven painehäviö-malli)
η_s'	katalyytin kastuminen (kolmas lovi) (neljän loven painehäviö-malli)
η_d	katalyytin kastuminen (neljäs lovi) (neljän loven painehäviö-malli)
μ_α	faasin α dynaaminen viskositeetti (kg/(m*s))
ν_α	faasin α kinemaattinen viskositeetti $= \frac{\mu_\alpha}{\rho_\alpha}$ (m ² /s)
ρ_α	faasin α tiheys (kg/m ³)
σ_α	faasin α pintajännitys (N/m)
τ	mutkittelevuus, "tortuosity"
ϕ_p, ϕ	partikkelin palloisuus
ψ_α	dimensioton painehäviö faasille α
ω_{ij}, ω_j	neuroverkkomallin painokerroin

Alaindeksit

A	ilma
G,g	kaasu
i	ilmanpaineessa mitattu/laskettu arvo (Larachi <i>et al.</i> (1998))
L,l	neste
w	vesi

Lyhenteet

HIR	vahvan vuorovaikutuksen virtausalue (high interaction regime)
IFM	monoliittityyppinen vastavirtareaktori (internally finned monolith)
LIR	heikon vuorovaikutuksen virtausalue, triklevirtausalue (low interaction regime)
MTBE	metyyli- <i>tert</i> -butyylietteri
NV	neuroverkko
TLP	erikoisrakenteinen vastavirtareaktori (three-levels-of-porosity)
TMP-1	2,4,4-trimetyylipent-1-eeni
TMP-2	2,4,4-trimetyylipent-2-eeni
VOC	haihtuvat orgaaniset yhdisteet (volatile organic compounds)

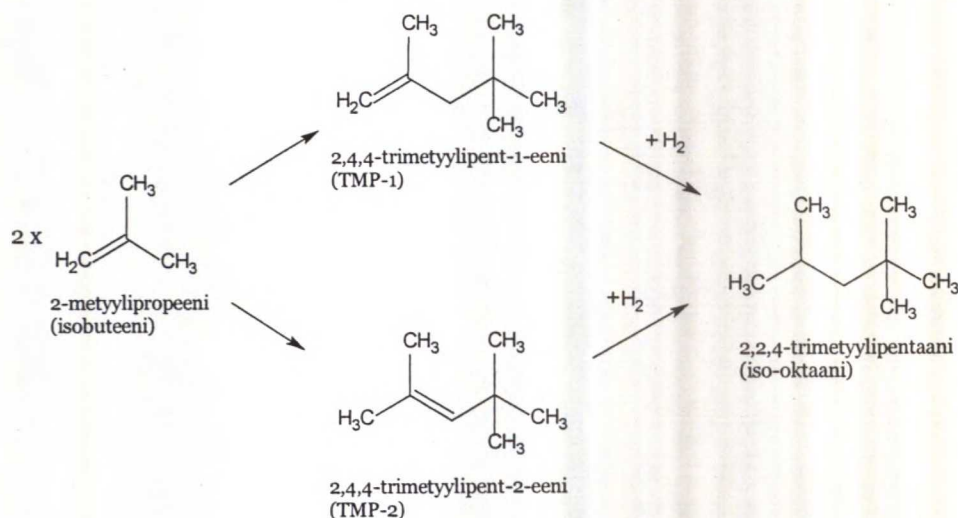
1 Johdanto

Tricklekerrosreaktorit (trickle bed) ovat teollisuudessa laajasti käytössä olevia kolmifaasireaktoreita. Niissä kaasu ja neste virtaavat myötävirtaan kiinteään katalyyttikerroksen läpi ja reagoivat halutuksi tuotteeksi. Niitä käytetään yleensä tilanteissa, joissa reaktio on nopea ja tarvittava viipymäaika pieni. Tavallisimmat sovellutukset ovat teollisuuden vetykäsittelyreaktoreita. Käyttökohteita löytyy mm. öljynjalostuksesta, jätevesien puhdistuksesta ja bioprosesseista.

Reaktoreissa tapahtuvan kaksifaasivirtauksen monimutkaisuuden takia ilmiöiden kokeellinen tutkiminen sekä niiden matemaattinen käsittely on vaikeaa. Yleensä mallituksessa lähdetäänkin käsittelemään jokaista ilmiötä (reaktiokinetiikka, faasitasapainot, aineensiirto jne.) omana kokonaisuutenaan ja yhdistetään ne myöhemmin matemaattisesti toimivaksi suunnittelumalliksi. Tämän työn kirjallisuusosassa kootaan ja tutkitaan triklekerrosreaktorien hydrodynaamisia ja aineensiirtoparametrejä mallittavia korrelaatioita. Tarkoituksena on löytää niistä sopivimmat käytettäväksi laajalla virtaus- ja aineominaisuusalueella. Niiden tulisi soveltua myös mahdollisimman monelle katalyyttityypille.

Työn toisena tarkoituksena on tutkia vastavirtatoimisten kiinteäkerrosreaktorien teollisen soveltamisen laajuutta ja tutustua aiheesta tehtyyn tutkimukseen. Vastavirtasovellutukset ovat suosittuja kemian tekniikassa hyvien aineensiirto-ominaisuuksiensa takia. Kiinteäkerrosreaktoreihin tekniikkaa ei juurikaan ole sovellettu tunnetuista eduista huolimatta.

Kokeellisessa osassa myötä- ja vastavirtalaitteiden käyttäytymistä simuloidaan FLOWBAT- simulointiohjelmalla [1]. Mallireaktiona ja sovelluskohteena tässä työssä on Neste Engineering Oy:n kehittämän iso-oktaanin valmistusprosessin (NExOCTANE [2]) hydrausosa. Prosessin syöttönä käytetään pääasiassa 2-metyylipropeenia (isobuteeni) sisältävää virtaa, joka dimeroidaan kahdeksi iso-okteenin isomeeriksi, 2,4,4-trimetyylipent-1-eeniksi (TMP-1) ja 2,4,4-trimetyylipent-2-eeniksi (TMP-2). Iso-oktaania (2,2,4-trimetyylipentaani) saadaan tuotteena hydrauksen jälkeen. Kuvassa 1. on esitetty prosessin pääreaktiot.



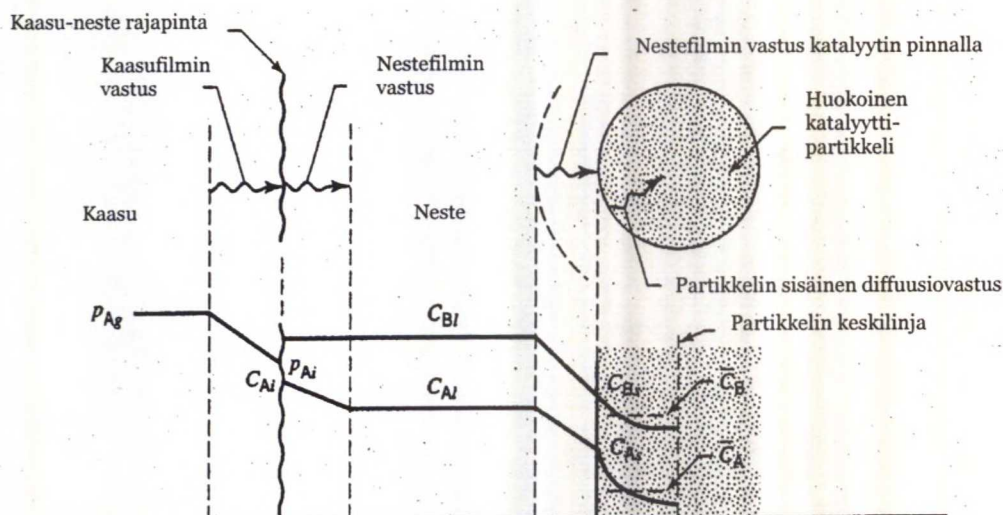
Kuva 1. NExOCTANE-prosessin pääreaktiot.

NExOCTANE-prosessin kehityksen taustalla on Kaliforniassa, USA:ssa, vuonna 2003 voimaan astuva kielto MTBE:n (metyyli-*tert*-butyylietteri) käytölle bensiinissä. Uuden prosessin ansiosta MTBE:tä valmistavat tehtaat voivat pienillä muutoksilla vaihtaa tuotteensa vähemmän vesiliukoiseen iso-oktaaniin. Ensimmäinen iso-oktaania tällä prosessilla tuottava laitos käynnistettiin Kanadassa, lokakuussa 2002.

KIRJALLISUUSOSA

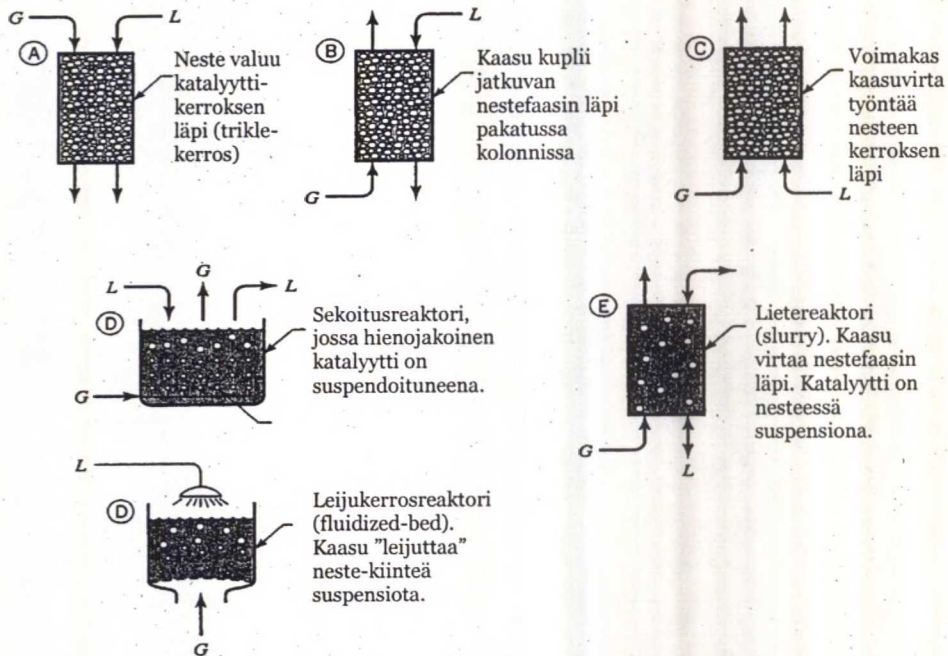
2 Kiinteäkatalyyttiset kolmifaasireaktorit

Kolmifaasireaktoreissa keskenään reagoivat aineet ovat kaasua ja nestefaasissa. Katalyytti on kiinteä. Kaasumaisen reagenssin on siirryttävä nestefaasiin ja diffundoiduttava sen läpi kiinteän katalyytin pinnalle ja siitä katalyytin huokosiin. Nestemäinen reagenssi kulkeutuu myös katalyytin huokosiin ja siellä aktiivisiin kohtiin. Reaktiotuotteiden on vielä lopuksi päästävä katalyytistä nestefaasiin. Aineensiirtovastuksia esiintyy jokaisella rajapinnalla ja ne voivat olla hyvinkin merkittäviä reaktion etenemisen kannalta. Kuvassa 2. on esitetty kolmifaasireaktorin aineensiirtovastukset. Kuvassa faasirajapinnoilla tapahtuva aineensiirto on oletettu ekvimolaarisiksi ja nesteen höyrystyminen mitättömäksi.



Kuva 2. Kolmifaasireaktorin aineensiirtovastukset. [3, s.502]

Kiinteä katalyytti voi olla reaktorissa suspendoituneena nesteeseen tai kiinteänä patjana. Kuvassa 3 on erilaisia kolmifaasireaktorityyppejä. Triklekerrosreaktori (A) on niistä eniten käytetty.



Kuva 3. Kolmifaasireaktorityyppejä. [3, s.501]

Kiinteäkerrosreaktoreiden operointi voi tapahtua kolmella eri tavalla: myötävirtaan alaspäin, myötävirtaan painovoimaa vastaan tai vastavirtaan. Eri operointivaihtoehdot on esitetty kuvassa 3 (A, B ja C). Teollisuussovellutuksissa käytetään yleisimmin alaspäin virtaavia myötävirtareaktoreita eli triklekerrosreaktoreita (A).

Triklekerrostyyppisen reaktorin käytön hyötyjä ja haittoja verrattuna muihin kolmifaasireaktorityyppeihin ovat pohtineet mm. Giannetto ja Specchia [4] sekä Satterfield [5]. Taulukkoon 1 on koottu niistä tärkeimpiä.

Taulukko 1. Triklekerrosreaktorien hyötyjä ja haittoja verrattuna muihin kolmifaasireaktoriyyppeihin.

Hyötyjä:	Viite
Nesteen virtaus lähes tulppavirtausta → konversio paranee	[4]
Katalyytin hävikki pieni. Tärkeää varsinkin käytettäessä kalliita katalyyttimateriaaleja	[4]
Mahdollisuudet korkeiden lämpötilojen ja paineiden käyttöön	[4]
Suuret reaktorikoot mahdollisia	[4]
Matalat investointi- ja käyttökustannukset	[4]
Alhainen neste-kiinteä suhde → vähemmän homogeenisesti tapahtuvia sivureaktioita	[4]
Haittoja:	
Katalyyttipartikkelin koko suuri → huonontaa tehokkuutta	[4]
Nopea painehäviön nousu, mikäli esiintyy katalyyttiä likaavia sivureaktioita	[4]
Katalyytin kastuminen ei täydellistä → huonontaa tehokkuutta	[4]
Lämpötilan hallinta vaikeaa	[4]
Katalyytin vaihto ja regenerointi hankalaa	[5]

Katalyyttimassa saadaan hyödynnettyä tehokkaammin, jos sen partikkelikokoa pienennetään. Tällöin partikkelin sisäinen aineensiirtovastus vähenee ja nopeiden reaktioiden konversio nousee. Triklekerrosreaktoreissa pieni partikkelikoko aiheuttaa kuitenkin suuren painehäviön, joka vaikuttaa oheislaitteisiin. Vaihtoehtona onkin käyttää esim. lietereaktoria (kuva 3E), jossa katalyytti kiertää nesteen mukana. Partikkelikoolle ei ole tällöin rajoitteita, se kastuu kauttaaltaan ja on myös helposti vaihdettavissa. Lietereaktorin käyttö asettaa kuitenkin oheislaitteille suurempia vaatimuksia ja sen mallittaminen on hyvin vaikeaa. Tästä syystä yleensä tyydytään yksinkertaisempaan triklekerrosreaktoriin ja siinä saavutettavaan katalyytin tehokkuuteen.

2.1 Vetykäsittelyt triklekerrosreaktoreissa

Triklekerrosreaktoreista on olemassa paljon teollisuussovelluksia. Tekniikkaa on käytetty 1960-luvulta asti [4] ja nykyisin reaktoreita käytetään mm. öljynjalostuksessa, ympäristötekniikassa ja bioprosesseissa. Yleisimmät kaasumaiset reagenssit ovat vety ja happi (ilma). Hydrausreaktoreina triklekerrosreaktoreita käytetään useassa öljynjalostuksen prosessissa, joista esimerkkejä on taulukossa 2. Taulukossa on hydrauksien lisäksi lueteltu myös muutamia muita öljynjalostuksen vetykäsittelyprosesseja. Bioprosesseissa triklekerrosreaktorissa tehtävistä vetykäsittelyistä hyvä esimerkki on glukoosin hydraus sorbitoliksi. Ympäristöteknisissä prosesseissa triklekerrosreaktoria käytetään esimerkiksi VOC-yhdisteiden kemiallisessa poistamisessa savukaasuista sekä orgaanisen aineen hapettamisessa jätevesistä. [6]

Taulukko 2. Esimerkkejä triklekerrosreaktoreissa tehtävistä vetykäsittelyreaktioista öljynjalostuksessa. [7]

Dieenien hydraus

Rikin poisto (hydrodesulphurization, HDS)

Typen poisto (hydrodenitrification, HDN)

Metallien poisto (mm. As, Pb, V ja Ni)

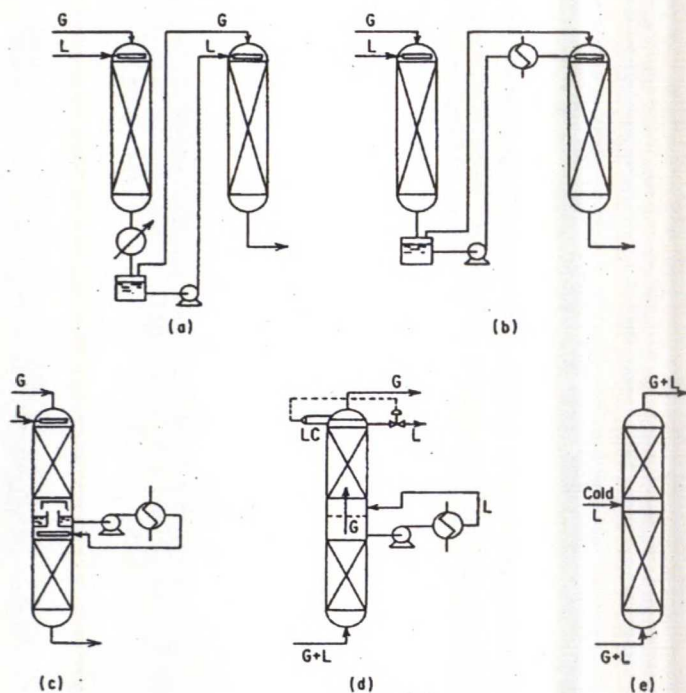
Aromaattien hydraus

Alkeenien hydraus

Vetykrakkaus

2.2 Lämpötilan hallinta hydrausreaktoreissa

Hydrausreaktiot ovat hyvin eksotermisiä. Reaktionopeudet ovat funktioita lämpötilasta. Eksotermisen reaktion aiheuttama lämpötilan voimakas nousu saattaa johtaa hallitsemattomaan tilanteeseen reaktion kiihtyessä. Reaktorin lämpötilan hallinta onkin tärkeä osa hydrausreaktorin operointia ja prosessiturvallisuutta. Eri tyyppisiä lämpötilan hallintakeinoja on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Eksotermisten reaktioiden lämpötilan hallintakeinoja. [8]

Kuvissa a ja b kahden reaktorin välissä käytetään välijäähdytystä, joko suoraan ensimmäisen reaktorin ulostulovirrassa (a) tai toisen reaktorin nestesyötössä (b). Kuvissa c ja d nestefaasi jäähdytetään katalyyttikerrosten välissä. Kuvassa e käytetään kylmää nesteen välisyöttöä, joka jäähdyttää reagoivaa nestefaasia. Myös kaasun välisyöttöä tai reaktiotuotteen kierrätystä

takaisin syöttöön konsentraatioiden laimentamiseksi voidaan käyttää [9]. Yleisesti lämpötilan hallinta toimii parhaiten silloin, kun virtaus etenee tulppamaisesti ja katalyytti kastuu kauttaaltaan. Tällöin reaktoriin ei pääse muodostumaan paikallisia lämpötilan kohoamia, joista reaktio voisi lähteä etenemään hallitsemattomasti.

3 Triklekerrosreaktorin hydrodynamiikka ja aineensiirto

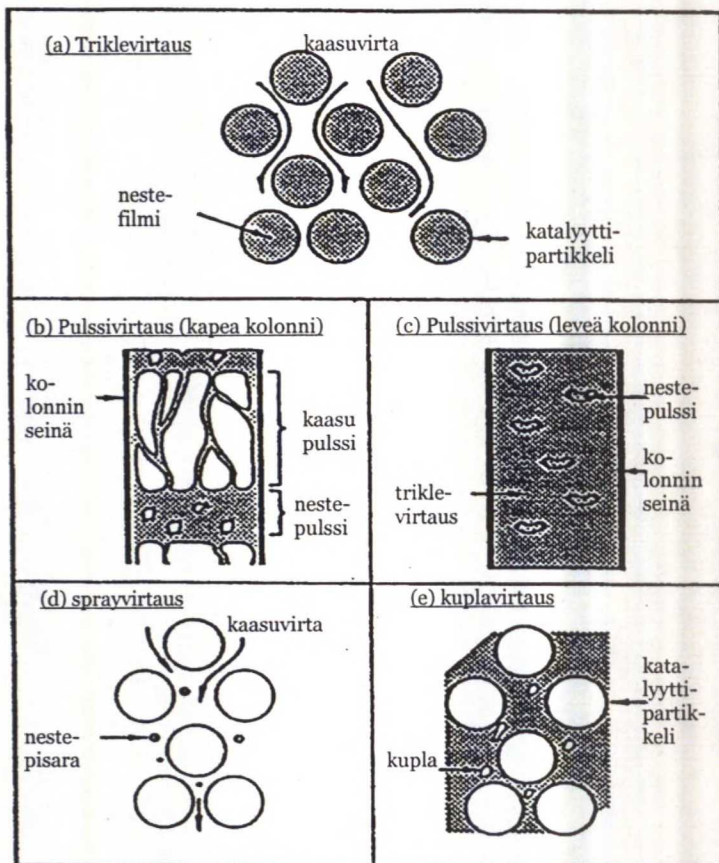
Triklekerrosreaktorien hydrodynamiikka ja aineensiirto ovat kiinnostaneet useita tutkijaryhmiä viime vuosikymmeninä. Kolmifaasisysteemin ja virtauksen monimutkaisuuden vuoksi tärkeille, reaktorin käyttäytymistä kuvaaville parametreille ei ole pystytty johtamaan yleisesti tunnustettuja laskentakorrelaatioita. Uusien korrelaatioiden esittämisen lisäksi viime vuosina on julkaistu useita artikkeleita, jotka vertailevat, kritisoivat tai kokoavat yhteen aikaisemmin julkaistuja tutkimuksia (mm. [6], [10], [11]). Vuonna 1993 valmistui myös triklekerrosreaktorien hydrodynaamisia parametrejä käsittelevä diplomityö [12], jonka jälkeisiin kehitysaskeliin tässä työssä keskitytään. Ergun [13] kehitti vuonna 1952 pakatun kerroksen läpi kulkevan yksifaasivirtauksen painehäviölle yhtälön (kaava (1)), johon useiden painehäviökorrelaatioiden johtaminen perustuu.

$$\frac{\Delta P}{H} = E_1 \frac{u_\alpha (1-\epsilon)^2 \mu_\alpha}{d_p^2 \epsilon^3} + E_2 \frac{u_\alpha^2 (1-\epsilon) \rho_\alpha}{d_p \epsilon^3} \quad (1),$$

jossa $E_1=150$ ja $E_2=1,75$.

3.1 Virtausalueet ja korrelaatiot niiden ennustamiseen

Triklekerrosreaktoreissa on todettu olevan neljä eri virtausaluetta riippuen käytettävistä kaasun ja nesteen virtausnopeuksista. Tämä jako pätee vaahtoamattomien komponenttien virtaukselle. Vaahtoavien aineiden hydrodynamiikkaa ei käsitellä tässä diplomityössä. Kyseiset neljä virtaustyyppiä on esitetty kuvassa 5, jossa tummat alueet kuvaavat nestettä.



Kuva 5. Triklekerrosreaktorin virtaustyyppit. [14]

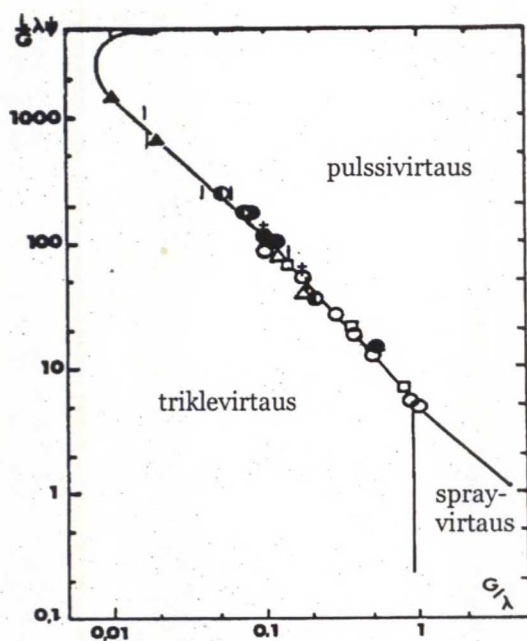
Virtaus jaetaan yleensä kahteen alueeseen: triklevirtauksen aluetta (kuva 5a) kutsutaan heikon vuorovaikutuksen alueeksi (low interaction regime, LIR) ja muita alueita (kuvat 5b, c, d, ja e) voimakkaan vuorovaikutuksen alueiksi (high interaction regime, HIR). Ensimmäisten joukossa näitä termejä käyttivät Charpentier ja Favier [15]. Nimitykset viittaavat kaasun ja nesteen väliseen vuorovaikutukseen aineen- ja liikemäärän siirrossa.

Triklevirtausalueella kaasun ja nesteen virtausnopeudet ovat pieniä ja niiden keskinäinen sekoittuminen reaktorissa vähäistä. Kaasu on jatkuvana faasina ja neste filminä katalyytin pinnalla. Virtausnopeuksia kasvatettaessa siirrytään pulssivirtauksen alueelle. Tällä alueella aineensiirto faasien välillä

on huomattavasti tehokkaampaa paremman sekoittumisen vuoksi. Kapeassa kolonnissa voidaan olettaa kaasu- ja nestepulssien vuorottelevan kolonnin pituussuunnassa (kuva 5b). Leveämmässä kolonnissa pulsseja voi olla useita leveyssuunnassakin (kuva 5c). [14]

Sprayvirtauksen alueelle päästään, kun voimakas kaasuvirta rikkoo nestefilmin pisaroiksi. Vastaavasti kuplavirtausalueella nesteen virtausnopeus on suuri ja kaasu on kuplina jatkuvassa nestefaasissa. Mikäli kaasuvirtausta kasvatetaan kuplavirtausalueella, päästään ns. dispergoituneen kuplavirtauksen alueelle, jossa kuplien muoto on hyvin epäsäännöllinen. [14]

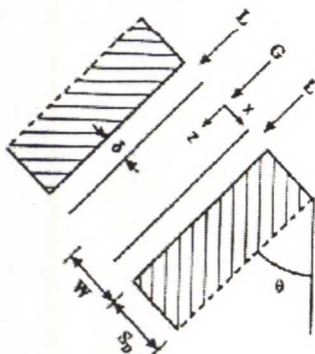
Katalyyttikerroksen läpi kulkevan kaksifaasivirtauksen mallittaminen on monimutkaista ja virtaukseen vaikuttavien suureiden määrä on suuri. Laskennallisista syistä on tehtävä yksinkertaistavia, tuloksen tarkkuuteen vaikuttavia oletuksia. Voidaankin sanoa, että yleisesti pätevää korrelaatiota virtausalueen ennustamiseksi ei ole esitetty. Julkaistut korrelaatiot ovat tarkkoja vain kapeilla olosuhdealueilla. Kapeat pätevyysalueet ovat ongelma varsinkin skaalattaessa reaktorin kokoa suurempaan mittakaavaan. Useissa tutkimuksissa 1970-80 -luvuilla julkaistiin virtausalueita määrittäviä virtausaluekarttoja (esim. kuva 6). Viime aikoina mielenkiinto on kohdistunut trikle- ja pulssivirtauksen välisen rajan löytämiseksi virtausnopeuksia kasvatettaessa. Tulevaisuudessa tavoitteena on hyödyntää pulssivirtauksen takaama parempi aineensiirto. Muiden virtausalueiden viime aikaisesta tutkimuksesta ainoana esimerkkinä voidaan mainita Rode *et al.* vuonna 1994 julkaisema artikkeli [16]. On myös julkaistu artikkeleja, joissa käsitellään keinotekoisesti, virtausnopeuksia vaihtelemalla, synnytetyn pulssivirtauksen hydrodynamikkaa [mm. 17, 18, 19]. Niitä ei käsitellä tässä työssä.



Kuva 6. Charpentierin ja Favierin [15] esittämä virtausaluekartta vaahtoamattomille aineille. Akselien symbolit on esitetty kappaleessa 3.1.2.

3.1.1 Holub et al. virtausaluemalli

Holub et al. [20] olettivat, että pulssivirtauksen alkaminen johtuu laminaarin, katalyyttipartikkelin pinnalla olevan nestefilmin epästabiiliuden lisääntymisestä. Virtauksen oletettiin kulkevan ”lovessa” (slit), jossa kaasu virtaa kahden nestefilmin välissä (kuva 7). Faasien välisen aaltoliikkeen kuvaamiseen sovellettiin ns. Kapitzan kriteeriä. Uudempi, paranneltu versio tästä triklevirtauksen stabiilisuusehdon asettavasta korrelaatiosta julkaistiin 1993 [21]. Virtaus on triklean alueella, kun kaavan (2) ehto toteutuu. Korrelaatio on esitetty kaavoissa (2)-(4). Kaavassa 2 Ψ_L on dimensioton painehäviö ja Ka Kapitzan luku. Ergunin parametri E_1 on valittava käytettävän pakkaustyyppin mukaan artikkelin taulukoista.



Kuva 7. Lovityyppisen kaksifaasivirtausmallin geometria ja faasien jakautuminen. Viivoitettu alue katalyytti. [21]

$$\frac{2,9 \text{Re}_L' E_1^{5/11}}{\Psi_L^{0,17} (Ga_L')^{0,41} Ka_L^{1/11}} \leq 1 \quad (2)$$

$$\Psi_L = \frac{1}{\rho_L g} (\Delta P / H + \rho_L g) \quad (3)$$

$$Ka_L = \frac{\left(\frac{\sigma_L}{\rho_L} \right)^3}{g v_L^4} \quad (4)$$

Korrelaatiota testattu alueella:

$Ga_L' = 2,8 - 6,3 \cdot 10^5$, $\Psi_L = 1,0 - 55,0$, $G_L = 1,2 - 12,0 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,

$G_G = 0,004 - 2,2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, $P = 1,0 - 2,0 \text{ bar}$

3.1.2 Larachi et al. (1993) virtausaluemalli

Larachi et al. (1993) [22] testasivat kokeellisesti Charpentierin ja Favierin [15] esittämää virtausdiagrammia (kuva 6) ja esittivät siihen omia parannuksiaan (kaavat (5)-(8)). Kaava (5) määrittelee virtausalueiden välisen rajan

$(G_L \lambda \Psi \Phi / G_G) - (G_G / \lambda)$ -koordinaatistossa. Veden ja ilman ainearvot sijoitetaan kaavoihin olosuhteiden $T=293$ K ja $P=1$ bar mukaisesti.

$$\frac{G_L \lambda \Psi \Phi}{G_G} = \left(\frac{G_G}{(\text{kg}/(\text{m}^2 \text{s}))} \frac{1}{\lambda} \right)^{-1,25} \quad (5)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{\rho_G \rho_L}{\rho_A \rho_w}} \quad (6)$$

$$\Psi = \frac{\sigma_w}{\sigma_L} \left(\frac{\mu_L}{\mu_w} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho_w}{\rho_L} \right)^{2/3} \quad (7)$$

$$\Phi = \frac{1}{4,76 + 0,5 \frac{\rho_G}{\rho_A}} \quad (8)$$

Korrelaatiota testattu alueella:

$P=1,0-100,0$ bar, $d_p=1,4-3,0$ mm, $\mu_L=0,31 \cdot 10^{-3}-18,9 \cdot 10^{-3}$ kg/(m*s),

$\rho_L=769-1107$ kg/m³, $\rho_G=0,16-120$ kg/m³, $\sigma_L=0,019-0,075$ N/m,

$G_G=4,0 \cdot 10^{-3}-46,0$ kg/(m²*s), $G_L=0,95-17,0$ kg/(m²*s)

3.1.3 Wang et al. virtausaluemalli

Myös Wang et al. [23] lähtivät Charpentierin ja Favierin [15] virtausdiagrammin pohjalta ja tekivät siihen omat muutoksensa (kaavat (9) ja (10)). λ lasketaan kaavan (6) mukaisesti. Kaava (9) määrittelee virtausalueiden välisen rajan $(G_L \lambda \Psi^*) - (G_G / \lambda)$ -koordinaatistossa.

$$G_L \lambda \Psi^* = 4,864 \left(\frac{G_G}{(\text{kg}/(\text{m}^2 \text{s}))} \frac{1}{\lambda} \right)^{-0,3375} \quad (9)$$

$$\Psi = \left(\frac{\sigma_w}{\sigma_L} \right)^{3,114} \left(\frac{\mu_L}{\mu_w} \left(\frac{\rho_w}{\rho_L} \right)^2 \right)^{0,551} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^{0,391} \quad (10)$$

Korrelaatiota testattu alueella:

$P=1,0-7,0$ bar, $d_p=1,08-2,7$ mm, $\varepsilon=0,361-0,677$,

$\mu_L=1,002 \cdot 10^{-3}-2,004 \cdot 10^{-3}$ kg/(m*s), $\rho_L=998,23$ kg/m³,

$\sigma_L=0,057-0,07275$ N/m, $u_G=0,044-0,4617$ m/s, $u_L=0,0-0,022$ m/s

3.1.4 Attoun ja Ferschneiderin virtausaluemalli

Attou ja Ferschneider [24, 25] esittivät ilmiöpohjaisen mallin, joka ottaa huomioon faasien välillä vaikuttavat voimat sekä reaktorin seinän vaikutuksen virtaukseen. Perustana mallissa ovat fluidin liikemäärä- ja massataseet. Korrelaation pitkä ja monimutkainen matemaattinen esitys löytyy liitteestä 1.

3.1.5 Larachi et al. (1999) virtausaluemalli

Uusimpana lähestymistapana Larachi et al. (1999) [26] esittivät erittäin lupaavia tuloksia neuroverkkomallituksen soveltamisesta trikle-pulssimuutoksen arviointiin. Kyseessä on yhdellä piilokerroksella varustettu neuroverkko, jonka syötteenä on seitsemän virtaukseen vaikuttavaa parametriä, joista jokaista painotetaan erikseen. Tuloksena saadaan nesteen virtausnopeus. Kuvaus verkon toiminnasta ja arkkitehtuurista sekä käytettävistä kaavoista on liitteessä 2.

3.2 Nestesisältö (hold up) ja nestesisältökorrelaatiot

Nestesisällöllä tarkoitetaan reaktorin sisällä tietyllä ajanhetkellä olevaa nestemäärää kyseisissä virtausolosuhteissa. Se kuvaa myös nesteen viipymäaikaa reaktorissa, joten sillä on oleellinen merkitys reaktion konversioon. Yleensä nestesisältö ilmoitetaan nesteen tilavuuden ja reaktorin tilavuuden suhteena ε_L . Tämä jaetaan kahteen osaan: dynaamiseen (ε_{LD}) ja staattiseen (ε_{LS}) nestesisältöön. Staattinen nestesisältö on se määrä, joka jää reaktorin sisään, kun reaktorin syöttö pysäytetään. Reaktoriin jäävä neste on katalyyttipartikkelien huokosissa sekä partikkelien väleissä pintajännityksen pitämänä. Dynaaminen nestesisältö on virtauksen aiheuttama nestemäärän lisäys. Toisinaan puhutaan myös reaktorin kylläisyydestä (saturation, S_L). Se määritellään nesteen osuudeksi katalyyttikerroksen sisään jäävästä tyhjistä tilasta eli huokoisuudesta ε . Matemaattisesti nämä termit voidaan kirjoittaa seuraavasti:

$$S_L = \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{LD} + \varepsilon_{LS}}{\varepsilon} \quad (11)$$

Pelkästään dynaamista nestesisältöä käsitteleviä tutkimuksia on julkaistu viime aikoina varsin vähän ja esitettyjen korrelaatioiden pätevyysalue on hyvin kapea. Shenouda Khalil [12] suositteli diplomityössään Ellman *et al.* (1990) [27] esittämää korrelaatiota, joka on johdettu käyttäen hyväksi suurta määrää koetuloksia. Tämä korrelaatio näyttää edelleen olevan paras ja kattavin dynaamisen nestesisällön laskemiseen. Tässä työssä esitetään vertailukohdaksi kaksi uudempaa tutkimusta. Staattisen nestesisällön laskemiseen Saezin ja Carbonellin korrelaatio vuodelta 1985 [28] on ollut suosittu. Myös tälle esitetään kaksi vaihtoehtoista, myöhemmin julkaistua korrelaatiota.

Nestesisällön vaikutus triklekerrosreaktorin painehäviöön on merkittävä. Tästä johtuen painehäviökorrelaatiot sisältävät usein jo itsessään korrelaation nestesisällölle. Tässä kappaleessa esitetyt korrelaatiot on johdettu itsenäisistä nestesisältötutkimuksista. Kappaleessa 3.3 keskitytään painehäviön ja nestesisällön väliseen yhteyteen.

3.2.1 Larachi et al. (1991a) kokonaisnestesisältömalli LIR-alueelle

Larachi et al. (1991a) [29] tutkivat kokonaisnestesisältöä vaihtelevissa paineissa. Heidän oletuksessaan nestesisältö on funktio kaasun ja nesteen virtausnopeuksista kuitenkin ottaen huomioon faasien välisen vuorovaikutuksen ns. drift flux -parametrin J_{D-F} avulla. Parametrit A ja b riippuvat virtaavista aineista ja ovat kokeellisesti määritettävissä. Artikkelissa parametrit on määritelty yhdeksälle aineyhdistelmälle ja niiden vaihteluväli on $A=0,40-0,51$ ja $b=0,94-1,04$. Kokonaisnestesisällön kaava Larachi et al. (1991a) mukaan on seuraavanlainen:

$$S_L = \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} = 1 + \frac{J_{D-F} - u_G}{u_G - u_L} \quad (12)$$

$$\frac{J_{D-F}}{(m/s)} = A \left(\frac{u_G}{(m/s)} \right)^b \quad (13)$$

Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$P=3,0-51,0$ bar, $G_L=6,6-13,2$ kg/(m²*s), $G_G=0,0-1,7$ kg/(m²*s),
 $d_p=1,0-2,0$ mm, $\varepsilon=0,374-0,385$, $\rho_L=1000-1107$ kg/m³,
 $\mu_L=0,001-0,0189$ kg/(m*s), $\sigma_L=0,047-0,072$ N/m

3.2.2 Tsamatsoulisin ja Papayannakosin kokonaisnestesisältömalli LIR-alueelle

Tsamatsoulisin ja Papayannakosin [30] kokeissa kaasuna oli vety ja nesteinä kaksi erilaista raskaan kaasuöljyn seosta. Paine ja lämpötila olivat suhteellisen korkeita. He yrittivät tällä tavalla jäljitellä mahdollisimman aitoja hydrausolosuhteita. Reaktoriin syötetyn merkkiaineen paikasta ja ajasta riippuva massatase ratkaistiin käyttämällä erilaisia reunaehtoja. Nestesisältökaavan (14) parametreille c ja d saatiin erilaisia arvoja riippuen käytetystä kerroksesta ja reunaehdoista. Parametrien arvot vaihtelivat väleillä $c=0,35-0,48$ ja $d=0,10-0,11$.

$$\ln \varepsilon_L = c + d \cdot \ln \left(\frac{u_L}{(m/s)} \right) \quad (14)$$

Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$P=50$ bar, $T=350^\circ\text{C}$, $\varepsilon=0,361-0,493$, $\rho_L=850,5-878,0$ kg/m³ (75-100°C),
 $\mu_L=6,5 \cdot 10^{-6}-12,9 \cdot 10^{-6}$ kg/(m*s) (75-100°C), $D=0,0254$ m, $d_p=1,1-4,0$ mm

3.2.3 Fun ja Tanin kokonaisnestesisältömalli LIR-alueelle

Fun ja Tanin [31] empiirinen kokonaisnestesisältömalli (kaava (15)) on johdettu laboratoriokokoisessa korkeapainereaktorissa tehtyjen kokeiden perusteella. Syöttönä käytettiin muutamia erilaisia hiilivetyjä vetyvirtauksessa.

$$S_L = 1,505 \text{Re}_L^{0,29} \text{Ga}_L^{-0,32} \left(\frac{d_h}{m} \right)^{-0,22} \quad (15)$$

$$d_h = d_p \left(\frac{16\varepsilon^3}{9\pi(1-\varepsilon)^2} \right)^{1/3} \quad (16)$$

Korrelaatiota testattu alueella:

$P=17,0-70,0$ bar, $T=38^\circ\text{C}$, $G_L=0,3-2,0$ kg/(m²*s), $\varepsilon=0,38-0,4$,

$G_G=0,0025-0,01$ kg/(m²*s), $\rho_L=645-813$ kg/m³,

$\mu_L=0,0022-0,0257$ kg/(m*s), $D=0,0212$ m, $d_p=0,5-1,9$ mm

3.2.4 Burghard et al. dynaaminen nestesisältömalli LIR- ja HIR-alueille

Burghardt et al. [32] artikkelissa dynaamista nestesisältöä tutkittiin triklealueen lisäksi myös pulssivirtausalueella. Kohtuullisen suuri määrä mittauspisteitä on raportoitu, mutta ne kaikki on valitettavasti mitattu ilmanpaineessa ja matalissa lämpötiloissa.

$$\varepsilon_{LD} = 1,125 \left(\frac{a_s d_p}{\varepsilon^2} \right)^{0,30} (Re_G + 2,28)^{-0,10} \left(d_p^3 \sqrt{\frac{g \rho_L^2}{\mu_L^2}} \right)^{-0,5} \tanh \frac{48,9 Re_L^{0,41}}{\left(d_p^3 \sqrt{\frac{g \rho_L^2}{\mu_L^2}} \right)^{1,16}} \quad (17)$$

Korrelaatiota testattu alueella:

$P=1$ bar, $T=10-15$ °C, $a_s=936-1284$ 1/m, $\mu_L=0,0022-0,0257$ kg/(m*s),

$D=0,040$ m, $d_p=2,7-4,2$ mm, $\varepsilon=0,340-0,429$, $Re_L=2,0-62,0$,

$Re_G=0,0-103$, $d_p^3 \sqrt{\frac{g \rho_L^2}{\mu_L^2}} = 51-113$

3.2.5 Xiao et al. dynaaminen nestesisältömalli HIR-alueelle

Xiao et al. [33] tutkivat pulssivirtauksen dynaamista nestesisältöä. He totesivat, että pulssivirtauksessa kaasun virtausnopeudella on huomattavasti suurempi merkitys nestesisältöön kuin triklealueella. He käyttivät virtausnopeuksien suhdetta, sovittivat sille parametrit ja päätyivät esittämään kahta erilaista yhtälöä dynaamisen nestesisällön kuvaamiseen (kaavat (18) ja (19)). Ensimmäisen kaavan fysikaalinen perusta on tekijöiden mukaan pätevämpi. Toinen kuvaa mittaustuloksia hieman paremmin.

$$\varepsilon_{LD} = 0,2277 + 0,6766 \left(\frac{u_G}{u_L} \right)^{0,8358} \quad (18)$$

$$\varepsilon_{LD} = 0,2847 + 0,3732 * e^{\frac{(u_G / u_L - 0,3758)}{4,2413}} \quad (19)$$

Korrelaatiota testattu alueella:

$D=0,1$ m, $d_p=2,0-3,0$ mm, $u_G=0,07-0,36$ m/s, $u_L=0,008-0,016$ m/s,
 $\mu_L=1,0 \cdot 10^{-3}-2,628 \cdot 10^{-3}$ kg/(m*s)

3.2.6 Saez et al. staattinen nestesisältömalli

Saez et al. [34] tutkivat aikaisemmin esitetyn Saezin ja Carbonellin korrelaation [28] käyttäytymistä pienillä Eötvös-luvun arvoilla. He tekivät kokeita kolmella erilaisella nesteellä ja päätyivät esittämään staattiselle nestesisällölle uutta korrelaatiota (20).

$$\varepsilon_{LS} = \frac{0,11}{1 + E\ddot{o}} \quad (20)$$

$$E\ddot{o} = \frac{\rho_L g d_p^2 \varepsilon^2}{\sigma_L (1 - \varepsilon)^2} \quad (21)$$

Korrelaatiota testattu alueella:

$D=0,075$ m, $d_p=2,0-3,0$ mm, $\rho_L=808-1000$ kg/m³,

$\sigma_L=0,025-0,0731$ N/m, $\varepsilon=0,35-0,39$, $P=1$ bar, $T=20$ °C

3.2.7 Mao et al. staattinen nestesisältömalli

Mao et al. [35] esittivät ensimmäisen ilmiöpohjaisen mallin staattiselle nestesisällölle. Mallissa oletetaan, että pyöreistä partikkeleista pakattu kerros voidaan jakaa kuutiomaisiin osiin siten, että jokaisen kuution kärjessä ja keskellä on yksi partikkeli. Tällöin jokainen partikkeli on kosketuksessa kahdeksan muun partikkelin kanssa. Lisäksi on oletettu, että neste muodostaa partikkelien väliin keskimäärin neljä ($N=4$) rengasmaista nestemuodostelmaa (pendular rings). Näissä renkaissa olevan nesteen tilavuus riippuu renkaan kulmasta painovoimaan nähden. Tämän vuoksi kaavassa on termi \bar{f} , joka esittää keskimääräisen tilavuuden ja maksimitilavuuden suhteen. Artikkelissa käytetty arvo tälle luvulle on $0,298 \pm 0,009$. V_m on nesteen maksimitilavuus renkaassa, jonka laskentatapaa ei kerrota artikkelissa yksiselitteisesti.

$$\varepsilon_{LS} = \frac{6(1 - \varepsilon)N}{\pi \left(\frac{d_p}{m} \right)^2} \bar{f} \left(\frac{V_m}{m^3} \right), \quad (22)$$

Korrelaatiota testattu alueella:

$D=0,075$ m, $d_p=1,14-2,7$ mm, $\rho_L=869-1110$ kg/m³, $\sigma_L=0,0242-0,0616$ N/m,
 $\mu_L=1,26 \cdot 10^{-3}-3,92 \cdot 10^{-3}$ kg/(m*s), $u_L=0,00356-0,0176$ m/s,
 $u_G=0,0356-0,142$ m/s, $\varepsilon=0,353-0,738$, $T=25$ °C

3.3 Painehäviö ja painehäviökorrelaatiot

Painehäviön tarkka määrittäminen on tärkeää reaktorin oheislaitteiden mitoituksen kannalta. Reaktorin suuri painehäviö voi jopa aiheuttaa virtausalueen vaihtumisen katalyyttikerroksessa. Tämä ilmiö täytyy olla ennustettavissa, jotta se voidaan estää sopivilla pumppujen ja kompressorien mitoituksilla. Painehäviöllä on myös tärkeä merkitys reaktorin mitoituksessa sekä katalyytin partikkelikoon ja -muodon valinnassa.

Samojen painehäviökorrelaatioiden käyttö sekä LIR- että HIR-alueilla ei ole mahdollista virtauksen erilaisuuden takia. On myös todettu, että korkeapaineisia prosesseja ei voi mallittaa käyttämällä matalan paineen korrelaatioita.[6] Painehäviö on läheisessä yhteydessä reaktorin nestesisältöön: kun nestesisältö kasvaa, painehäviö kasvaa myös. Yleensä artikkeleissa onkin esitetty korrelaatiot molemmille ominaisuuksille ja tällöin painehäviömallin ratkaisemiseen tarvitaan myös nestesisältömalli. Näissä tapauksissa nestesisältömalli on esitetty tässä työssä kyseisen painehäviökorrelaation yhteydessä.

3.3.1 Lovityyppiset painehäviö- ja nestesisältömallit LIR-alueelle

Holub *et al.* [20, 21] esittivät triklealueella olevan kaksifaasivirtauksen painehäviölle ja nestesisällölle mallin, jossa kaasu kulkee kahden nestefilmin välissä, lovessa (Kuva 7). Mallissa oli mukana kaksi faasien välistä vuorovaikutusta kuvaavaa parametriä (f_s ja f_v), mutta ne oletettiin nolliksi. Al-Dahhan ja Dudukovic (1994) [36] tutkivat tämän mallin sopivuutta korkeissa paineissa ja totesivat sen aliarvioivan painehäviötä niissä olosuhteissa. Al-Dahhan *et al.* (1998) [37] käyttivät edellä mainittuja vuorovaikutusparametrejä tämän puutteen korjaamiseen ja esittivät niille empiiriset korrelaatiot. Tämä laajennettu Holubin malli on esitetty liitteessä 3. Iliuta *et al.* (1998) [38] sovelsivat neuroverkkolaskentaa kyseisten vuorovaikutusparametrien arviointiin. Neuroverkkoja käytettiin myös mallissa olevien kahden Ergunin yhtälön parametrin (E_1 ja E_2) arviointiin. Aiemmin nämä parametrit oli saatu yksifaasivirtauksella tehtyjen painehäviökokeiden ja kaavojen $E_1=72\tau^2$ ja $E_2=6\tau^3f_b$ avulla. Kaavoissa τ on virtauksen mutkittelevuus (tortuosity) katalyyttikerroksessa ja f_b katalyytin virtaukseen vaikuttava kitkakerroin. Ergunin parametrien laskentaan tehty neuroverkkomalli on esitetty liitteessä 4.

Seuraava askel mallin kehittämisessä oli katalyytin osittaisen kastumisen huomioonottaminen. Iliuta ja Larachi (1999) [39] johtivat kahden loven mallin, jossa toinen lovi oli täysin kastunut ja toinen täysin kuiva. He käyttivät mallissaan Al-Dahhan *et al.* (1998) [37] esittämiä korrelaatioita f_s :lle ja f_v :lle. Kaksoislovimallin testaamiseen käytettiin Al-Dahhanin ja Dudukovicin (1995) [40] sekä Al-Dahhan *et al.* (1996) [41] julkaisemia koetuloksia. Liitteessä 5 on kaksoislovimallin matemaattinen esitys, jossa staattisen nestesisällön ϵ_{LS} kuvaamiseen on käytetty Saezin ja Carbonellin [28] ehdottamaa korrelaatiota. Myöhemmin Iliuta ja Larachi (2000) [42] käyttivät jälleen hyväksi neuroverkkoja f_s :n ja f_v :n laskentaan: nyt kahden

loven mallissa. Viimeisimpänä Iliuta *et al.* (2002) [43] käyttivät samasta neuroverkkomallista laskettuja vuorovaikutusparametrejä sekä yhden että kahden loven mallin ratkaisemiseen. Tämän neuroverkkomallin parametrit ja arkkitehtuuri ovat luettavissa liitteestä 6. Kaksoislovimallin viimeisin versio on mekanistinen malli [44], jossa kaksi vuorovaikutusparametriä f_s ja f_v korvataan ainoastaan yhdellä neuroverkoista laskettavalla parametrillä, jonka todetaan olevan fysikaalisesti pätevämpi.

Iliuta *et al.* (2000) [45] artikkelissa on edetty kaksoislovimallista neljän loven malliin. Tässä mallissa ensimmäisessä lovessa virtaa pelkkä kaasu (kuiva lovi). Toisessa lovessa on paikallaan pysyvä nestefilmi ja virtaava kaasu. Kolmannessa lovessa nestefilmi on edelleen paikallaan katalyytin pinnalla, mutta välissä virtaa neste kaasun sijasta. Neljännessä lovessa virtaus on alkuperäisen lovimallin mukainen eli kaasu virtaa liikkuvien nestefilmien välissä. Mallin matemaattinen esitys löytyy liitteestä 7. Myös tässä mallissa ϵ_{LS} lasketaan Saezin ja Carbonellin korrelaatiolla.

3.3.2 Iliuta et al. (1999a) puhdas neuroverkkomalli LIR- ja HIR-alueiden painehäviölle sekä kokonaisnestesisällölle

Iliuta *et al.* (1999a, 1999b) [46, 47] esittivät täydellisesti neuroverkkoihin perustuvat mallit LIR- ja HIR-alueen painehäviöille sekä kokonaisnestesisällöille. Näissä malleissa halutut suureet saadaan suoraan neuroverkkolaskennan tuloksena ilman aiemmin esitettyä lovimallien käyttöä. Kaavat ja parametrit ovat liitteessä 8.

3.3.3 Attou et al. painehäviö- ja nestesisäلتömalli LIR-alueelle

Attou et al. [48] ehdottaman ilmiöpohjaisen korrelaation etuna on, että parametrien sovitusta koetuloksiin ei tarvitse tehdä. Korrelaation johtaminen perustuu samoihin oletuksiin kuin edellä mainitun (kappale 3.1) virtausaluekorrelaationkin. Matemaattinen esitys mallista on kaavoissa (23)-(29). Kaasuvakion R arvo sijoitetaan kaavaan (24) yksikössä J/(kg*K).

$$\frac{\Delta P}{H} = \rho_L g + \frac{\alpha_G (A_{GL} \mu_G u_r + B_{GL} \rho_G u_r^2) - (A_{LS} \mu_L u_L + B_{LS} \rho_L u_L^2)}{1 - \alpha_G} \quad (23)$$

$$1 - \alpha_G = \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} = \left(1 - \frac{u_G^2}{\alpha_G^2 RT} \right)^* \quad (24)$$

$$\left(\frac{(1 - \alpha_G) \rho_L g + \alpha_G (A_{GL} \mu_G u_r + B_{GL} \rho_G u_r^2) - (A_{LS} \mu_L u_L + B_{LS} \rho_L u_L^2)}{\rho_G g - (A_{GL} \mu_G (u_r + u_G) + B_{GL} \rho_G (u_r^2 + u_G^2))} \right)$$

$$u_r = u_G - \left(\frac{\alpha_G}{1 - \alpha_G} \right) u_L \quad (25)$$

$$A_{GL} = 180 \frac{(1 - \alpha_G \varepsilon)^2}{\alpha_G^3 \varepsilon^3 d_p^2} \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 - \alpha_G \varepsilon} \right)^{2/3} \quad (26)$$

$$B_{GL} = 1,8 \frac{(1 - \alpha_G \varepsilon)}{\alpha_G^3 \varepsilon^3 d_p} \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 - \alpha_G \varepsilon} \right)^{1/3} \quad (27)$$

$$A_{LS} = 180 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{(1 - \alpha_G)^3 \varepsilon^3 d_p^2} \quad (28)$$

$$B_{LS} = 1,8 \frac{(1 - \varepsilon)}{(1 - \alpha_G)^3 \varepsilon^3 d_p} \quad (29)$$

Korrelaatiota testattu alueella:

P=1,0-81 bar, $G_L=0,42-24,5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, $G_G=0,003-4,03 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,

$D/d_p=11-20$

3.3.4 Nemec et al. painehäviö- ja nestesisäلتömalli LIR-alueelle

Nemec et al. [49] ja Lakota et al. [50] ottivat uudelleen tarkasteluun Saez ja Carbonellin [28] esittämän faasien suhteellisiin läpäisevyyksiin perustuvan korrelaation. Lakota et al. esittivät uudet yhtälöt kaasu- ja nestefaasien suhteelliselle läpäisevyydelle perustuen suureen määrään mittauspisteitä. Malli esitetään kaavoissa (30)-(34). Molempien faasien painehäviö oletetaan tässä samaksi.

$$\frac{1}{\rho_G g} \left(-\frac{\Delta P_G}{H} \right) = \frac{1}{k_{Gi}} \left(E_1 \frac{Re'_G}{Ga'_G} + E_2 \frac{(Re'_G)^2}{Ga'_G} \right) \quad (30)$$

$$k_{Gi} = \left(1 - \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} \right)^{X+0,0478 (Re'_G)^{0,774}} \quad (31)$$

$X=4,37$ palloille ja $3,31$ ekstrudaateille.

$$\frac{1}{k_{Li}} \left(E_1 \frac{Re'_L}{Ga'_L} + E_2 \frac{(Re'_L)^2}{Ga'_L} \right) \frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_G} - \frac{1}{k_{Gi}} \left(E_1 \frac{Re'_G}{Ga'_G} + E_2 \frac{(Re'_G)^2}{Ga'_G} \right) \frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_G} = 1 \quad (32)$$

$$k_{Li} = \left(\frac{\varepsilon_L - \varepsilon_{LS}}{\varepsilon - \varepsilon_{LS}} \right)^{2,92}, \left(\frac{\varepsilon_L - \varepsilon_{LS}}{\varepsilon - \varepsilon_{LS}} \right) \geq 0,3 \quad (33)$$

$$k_{Li} = 0,40 * \left(\frac{\varepsilon_L - \varepsilon_{LS}}{\varepsilon - \varepsilon_{LS}} \right)^{2,12}, \left(\frac{\varepsilon_L - \varepsilon_{LS}}{\varepsilon - \varepsilon_{LS}} \right) < 0,3 \quad (34)$$

$E_1=150$ ja $E_2=1,75$ palloille sekä $E_1=238$ ja $E_2=2,41$ ekstrudaateille

Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$d_p=1,66-3,50$ mm, $\varepsilon=0,382-0,437$, $G_L=0,02-12,25$ kg/(m²*s),

$G_G=0,11-1,10$ kg/(m²*s), $P=1,0-5,0$ bar, $T=298$ K

3.3.5 Fourar et al. painehäviö- ja nestesisältömalli LIR-alueelle

Fourar et al. [51] esittelivät F-funktion käsitteen. F-funktiomalli perustuu Forcheimerin jo vuonna 1914 esittämään yhtälöön yhden faasin virtauksesta huokoisen kerroksen läpi. Fourar et al. lisäsivät Forcheimerin yhtälöön virtausnopeuksien eteen nestesisällöstä riippuvat funktiot F_L ja F_G . Nämä funktiot korjaavat painehäviöarviota siirryttäessä yksifaasivirtauksesta kaksifaasivirtaukseen. Malli on esitetty kaavoissa (35)-(39). Myös tässä mallissa molempien faasien painehäviöt (kaava 35 nesteelle ja kaava 36 kaasulle) oletetaan yhtä suuriksi.

$$-\frac{\Delta P}{H} = \frac{E_1(1-\varepsilon)^2 \mu_L}{\rho_L \varepsilon^3 d_p^2} (F_L G_L) + \frac{E_2(1-\varepsilon)}{\rho_L \varepsilon^3 d_p} (F_L G_L)^2 - \rho_L g \quad (35)$$

$$-\frac{\Delta P}{H} = \frac{ZRT}{\bar{p}M} \left(\frac{E_1(1-\varepsilon)^2 \mu_L}{\varepsilon^3 d_p^2} (F_G G_G) + \frac{E_2(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p} (F_G G_G)^2 \right) - \frac{p_1^2 M}{ZRT \bar{p}} g \quad (36)$$

$$\bar{p} = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (37)$$

$$F_L = \frac{1}{S_L^2} \quad (38)$$

$$F_G = \frac{1}{(1-S_L)^2 + 2 \frac{\mu_G}{\mu_L} S_L (1-S_L)} \quad (39)$$

$E_1=180$ ja $E_2=1,8$

Korrelaatiota testattu alueella:

$P=3-51$ bar, $Re_L=0,003-0,79$, $Re_G=0,016-5,1$

3.3.6 Benkrid et al. painehäviö- ja nestesisäلتömalli HIR-alueelle

Benkrid et al. [52] ehdottivat kaksifaasivirtauksen painehäviölle vahvan vuorovaikutuksen (HIR) alueella kahta yhtälöä. Molemmissa on mukana ajelehtivan virtauksen (drift flux) oletuksesta johdettu yhtälö nestesisäلتölle. Toinen painehäviöyhtälöistä on Ergun-tyyppinen ja toinen on johdettu käyttämällä hyväksi tietoa, että suurin osa virtauksen energiahäviöstä tapahtuu neste-kiinteä rajakerroksessa (boundary flow -oletus). Ensin mainitussa korrelaatiossa on kolme sovitettavaa parametriä, jälkimmäisessä kaksi. Kaavat (40) ja (41) esittävät Benkrid et al. mallin korrelaatiot.

Ajelehtiva virtaus + Ergun:

$$\frac{\Delta P}{H} = \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^3 \left(\frac{\frac{u_G}{u_L} + 1}{A \frac{u_G}{u_L} + 1}\right)^3 \left(\frac{E_1}{36} a_s^2 \mu_L u_L + \frac{E_2}{6} a_s \rho_L u_L^2\right) \quad (40)$$

$$E_1=150, E_2=1,74, A=0,49$$

Ajelehtiva virtaus + rajakerros:

$$\frac{\Delta P}{H} = \left(\frac{C}{\varepsilon}\right)^{2,5} \left(\frac{\frac{u_G}{u_L} + 1}{A \frac{u_G}{u_L} + 1}\right)^{2,5} a_s \frac{\rho_L^{0,5} u_L^{1,5} \mu_L^{0,5}}{d_p^{0,5}} \quad (41)$$

$$A=0,49, C=2,35$$

Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$\rho_L=650-1204 \text{ kg/m}^3$, $\rho_G=0,20-92,4 \text{ kg/m}^3$, $\mu_L=0,31 \cdot 10^{-3}-64,6 \cdot 10^{-3} \text{ kg/(m}^2\text{s)}$,
 $\mu_G=1,75 \cdot 10^{-5}-2,68 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m}^2\text{s)}$, $\sigma_L=0,019-0,075 \text{ N/m}$,
 $d_p=1,364 \cdot 10^{-3}-6,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $D=0,023-0,10 \text{ m}$, $\varepsilon=0,35-0,489$, $a_s=603-2960 \text{ 1/m}$,
 $G_L=10-105 \text{ kg/(m}^2\text{s)}$, $G_G=0,01-6,35 \text{ kg/(m}^2\text{s)}$, $p=1,0-8,1 \text{ bar}$

3.3.7 Pinna et al. painehäviö- ja nestesisälmömalli HIR-alueelle

Myös Pinna et al. [53] tutkivat painehäviötä HIR-alueella. Heidän lähtökohtansa oli vuonna 1949 julkaistu ns. Lockhart-Martinellin parametreihin perustuva malli, jota Tosun [54] oli myöhemmin muokannut. Tässä virtauksen oletetaan kulkevan partikkelien rajoittamassa pyöreässä kanavassa, jossa nestevirta ympäröi kaasuvirtaa. $\tilde{\delta}$ kuvaa kaasuvirran osuutta virtausvuosta. Yksifaasivirtauksen painehäviöt lasketaan tässä Ergunin yhtälöstä. Kaavat (42)-(46) esittävät kyseisen mallin.

$$\chi^2 = \alpha * \frac{(1 - \tilde{\delta})^{0,2} (1 - \tilde{\delta}^2)^{1,8}}{\tilde{\delta}^{4,8}} \quad (42)$$

$$\alpha = 3,56 \pm 0,302$$

$$\Phi^2 = \frac{1}{(1 - \tilde{\delta})^{0,2} (1 - \tilde{\delta}^2)^{1,8}} \quad (43)$$

$$S_L = 1 - \tilde{\delta}^2 \quad (44)$$

$$\chi^2 = \frac{\frac{\Delta P_L}{H}}{\frac{\Delta P_G}{H}} \quad (45)$$

$$\Phi^2 = \frac{\frac{\Delta P}{H}}{\frac{\Delta P_L}{H}} \quad (46)$$

Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$G_L = 14,73 - 73,65 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, $G_G = 0,86 - 3,45 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, $d_p = 4,92 - 10,5 \text{ mm}$,
 $\varepsilon = 0,38 - 0,65$, $u_L = 0,0147 - 0,0734 \text{ m/s}$, $u_G = 0,570 - 3,153 \text{ m/s}$, $\rho_L = 1000 \text{ kg}/\text{m}^3$,
 $\rho_G = 1,2 - 2,38 \text{ kg}/\text{m}^3$, $\mu_L = 0,001 \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$, $\mu_G = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$,
 $\sigma_L = 0,072 \text{ N/m}$, $P = 1,0 \text{ bar}$, $T = 25^\circ\text{C}$

3.4 Aineensiirto ja aineensiirtokorrelaatiot triklekerrosreaktoreissa

Aineensiirron tehokkuudella on suuri merkitys kemiallisen reaktion konversioon ja selektiivisyyteen. Aineensiirtoa voidaan parantaa suurentamalla kaasuneste- sekä neste-kiinteä-rajapintojen pinta-alaa. Suurentaminen tehdään tehostamalla sekoitusta ja pienentämällä katalyyttipartikkelin kokoa. Hydrausreaktioiden nopeus on yleensä suuri, joten aineensiirto rajoittaa reaktion etenemistä.

Kaasu-nesterajapinnalla vastus jakautuu kaasu- ja nestefilmin kesken (kaksoisfilmitheoria). Suurimman aineensiirtovastuksen triklekerrosreaktorissa oletetaan usein olevan nestefilmissä. Vaikutus reaktionopeuteen voi olla merkittävä ja aineensiirron tutkimus onkin keskittynyt tämän rajapinnan aineensiirtokertoimien arvioimiseen. Koska kaasumainen reagenssi on yleensä lähes puhdasta, kaasufilmin aineensiirtokertoimen merkitys on pieni verrattuna muihin aineensiirtovastuksiin triklekerrosreaktorissa. Se jätetäänkin usein kokonaan huomiotta. Tutkimuksia kaasufilmin aineensiirrosta on julkaistu vähän. Kaasu- ja nestefilmin aineensiirtokertoimet on yleensä korreloitu kaasu-nesterajapinnan pinta-alan a_{GL} ja aineensiirtokertoimen tulona. Tällöin puhutaan tilavuusmittaisesta (volumetric) aineensiirtokertoimesta. On myös esitetty joitakin korrelaatioita pelkästään pinta-alan a_{GL} laskemiseen [esim. 55].

Katalyytin pinnalla olevassa nestefilmissä vaikuttaa katalyytin ulkoinen aineensiirtovastus. Tämän neste-kiinteä -aineensiirron tutkimusta on tehty viimeisen kymmenen vuoden aikana hyvin vähän verrattuna vuosiin 1975-1990. Näinä vuosina esitettiin useita korrelaatioita, joista suurin osa on muotoa $ShSc_L^a = bRe_L^c$. Kaavassa a , b ja c ovat koetuloksiin sovitettuja parametreja. Näistä kaksi uusinta esitetään tässä työssä.

Huokosdiffuusiota eli katalyytin sisäistä aineensiirtoa ei käsitellä tässä työssä. Mikäli katalyytti ei ole reaktorissa täysin kastunut, kaasun ja kiinteän aineen välinen aineensiirto pitäisi ottaa huomioon. Tätä on tutkittu hyvin vähän ja yleensä kaasun oletetaan kulkeutuvan katalyytin pinnalle nestefaasin kautta.

3.4.1 Yaici et al. malli tilavuusmittaiselle kaasufilmin aineensiirtokertoimelle

Yaici et al. [56] tutkivat kaasufilmin aineensiirtokertoimia sekä trikle- että pulssivirtausalueella. He käyttivät samanmuotoista esitystä kuin Fukushima ja Kusaka [57], mutta sovittivat parametrit uudelleen omiin koetuloksiinsa sopiviksi.

$$\frac{Sh_G a_{GL} d_p}{1 - S_L} = 0,03 \phi_p^{-1,56} Re_L^{0,33} Re_G^{0,87} Sc_G^{0,5} \left(\frac{d_p}{D} \right)^{-0,67} \quad (47)$$

Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$D=0,05$ m, $d_p=1,35-2,4$ mm, $\varepsilon=0,273-0,4$, $\rho_L=956-1097$ kg/m³,
 $\sigma_L=0,037-0,0777$ N/m, $\mu_L=1,5 \cdot 10^{-3}-1,7 \cdot 10^{-3}$ kg/(m*s), $G_L=1,0-8,0$ kg/(m²*s),
 $G_G=0,029-0,34$ kg/(m²*s), $u_L=0,001-0,0075$ m/s, $u_G=0,025-0,27$ m/s,
 $Re_L=0,2-8,5$, $Re_G=2,0-55,0$, $T=20$ °C, $P=1,0$ bar

3.4.2 Iliutan ja Thyronin malli tilavuusmittaiselle nestefilmin aineensiirtokertoimelle

Iliuta ja Thyron [58] ehdottivat yksinkertaista empiiristä korrelaatiota nestefilmin aineensiirtokertoimelle ilmanpaineessa tekemiensä adsorptiokokeidensa perusteella. Artikkelissa Iliuta ja Thyron käyttivät dynaamisen nestesisällön ja painehäviön arvoina omia mittaustuloksiaan. Mittaustuloksien puuttuessa nestesisällön ja painehäviön laskemiseen on käytettävä korrelaatioita.

$$\frac{k_L a_{GL}}{(1/s)} = 0,0036 \left[\frac{\frac{\Delta P / H}{(\text{Pa} / \text{m})} \left(\frac{u_L}{(\text{m} / \text{s})} \right)}{\varepsilon_{LD}} \right]^{0,35} \quad (48)$$

Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$D=0,051 \text{ m}$, $d_p=3,0\text{-}3,3 \text{ mm}$, $\varepsilon=0,35\text{-}0,63$, $u_L=0,0028\text{-}0,0113 \text{ m/s}$,
 $u_G=0,028\text{-}0,22 \text{ m/s}$, $T=19 \text{ }^\circ\text{C}$, $P=1,0 \text{ bar}$

3.4.3 Larachi et al. (1998) malli tilavuusmittaiselle nestefilmin aineensiirtokertoimelle

Larachi et al. (1998) [59] julkaisivat yhden harvoista tutkimuksista, joissa aineensiirtoa on tutkittu korotetuissa paineissa. He esittivät korrelaation, joka korjaa korkean paineen aiheuttaman virheen aineensiirtokertoimissa. Aineensiirtomallissa oletetaan, että korkeapaineisessa triklevirtauksessa kaasu-neste-rajapinta jakautuu kahteen osaan: mikroskooppiseen ja makroskooppiseen. Mikroskooppisella osalla tarkoitetaan pienten kaasukuplien muodostamaa pinta-alaa nestefilmin sisällä. Makroskooppinen

osa on jatkuvan kaasufaasin ja nestefilmin välinen pinta-ala. Mikroskooppisten kuplien pysyvyydelle on määritelty reunaehto, joka pitää olla voimassa mallia käytettäessä (kaava 50). Kaavoissa (49) ja (50) alaindeksillä i tarkoitetaan ilmanpaineessa mitattuja tai laskettuja arvoja.

$$k_L a_{GL} = a_{GLi} \frac{\eta_e}{\eta_{ei}} * \left(k_{Li} + \frac{\kappa^2 D_L a_{GLi}}{3 \epsilon^3} \frac{\eta_e}{\eta_{ei}} \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{1/3} \frac{\left(\frac{u_L \mu_L}{\sigma_L} \right)^2}{\epsilon_L \epsilon_{Li}} \left(\frac{1}{\epsilon_L} - \frac{1}{\epsilon_{Li}} \right) \left(1 + 2,5 \left(1 - \frac{\epsilon_L}{\epsilon_{Li}} \right) \right)^2 \right) \quad (49)$$

$$\frac{6 \epsilon_L \epsilon \left(\frac{\mu_L}{\mu_G} \right)^{1/6}}{\frac{\kappa u_L \mu_L}{\sigma_L} \left(1 + 2,5 \left(1 - \frac{\epsilon_L}{\epsilon_{Li}} \right) \right)} < 1 \quad (50)$$

joissa $\kappa = 2,65 \cdot 10^4$.

Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$D = 0,023$ m, $d_e = 1,52 - 3,05$ mm, $\epsilon = 0,32 - 0,39$, $\phi_p = 0,91 - 1,0$,
 $\rho_L = 1016 - 1112$ kg/m³, $\sigma_L = 0,048 - 0,064$ N/m, $\mu_L = 1,2 \cdot 10^{-3} - 18 \cdot 10^{-3}$ kg/(m*s),
 $D_L = 0,15 \cdot 10^{-9} - 0,76 \cdot 10^{-9}$ m²/s, $D_G = 0,3 \cdot 10^{-9} - 1,7 \cdot 10^{-9}$ m²/s,
 $G_L = 1,4 - 8,0$ kg/(m²*s), $u_G = 0,14 - 0,77$ m/s, $T = 25$ °C, $P = 3,0 - 32$ bar

3.4.4 Neuroverkkomalli tilavuusmittaisille kaasu- ja nestefilmin aineensiirtokertoimille sekä rajapinnan pinta-alalle

Iliuta *et al.* (1999c) [60] esittivät kokonaan neuroverkkoihin pohjautuvan aineensiirtomallin kaasu- ja nestefilmin aineensiirtokertoimille sekä rajapinnan pinta-alalle. Liitteeseen 9 on koottu mallin kaavat ja parametrit.

3.4.5 Latifi et al. malli neste-kiinteä –aineensiirtokertoimelle

Latifi et al. [61] tutkivat artikkelissaan Schmidtin luvun vaikutusta neste-kiinteä –aineensiirtoon. He totesivat kappaleessa 3.4 esitetyn dimensiottomien lukujen riippuvuuden kuvaavan sitä hyvin. Mittauksiensa perusteella he esittivät uuden korrelaation triklevirtaukselle pakatussa reaktorissa. Kaavassa (51) η_e kuvaa katalyytin kastumista.

$$\eta_e \text{ShSc}_L^{-1/3} = 1,2 \text{Re}_L^{0,533} \quad (51)$$

Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$D=0,05 \text{ m}$, $d_p=4 \text{ mm}$, $\varepsilon=0,38$, $\rho_L=1150 \text{ kg/m}^3$, $\sigma_L=0,045 \text{ N/m}$,
 $\mu_L=4 \cdot 10^{-3} \text{ kg/(m}^2\text{s)}$, $D_L=8,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{/s}$, $G_L=1,2\text{-}6,6 \text{ kg/(m}^2\text{s)}$,
 $G_G=0,03\text{-}0,3 \text{ kg/(m}^2\text{s)}$, $\text{Re}_L=3\text{-}17$, $P=1,0 \text{ bar}$

3.4.6 Lakotan ja Levecin malli neste-kiinteä –aineensiirtokertoimelle

Lakotan ja Levecin [62] esittämä aineensiirtomalli neste-kiinteä –rajapinnalla ottaa huomioon katalyyttikerroksen osittaisen kastumisen Reynoldsin lukuun tehdyn muutoksen avulla. Katalyyttikerroksen huokoisuuden ε ja dynaamisen nestesisällön ε_{LD} suhde kaavassa (53) on yksi, mikäli kerros on täysin kastunut. Parametrit on sovitettu sekä trikle- että pulssivirtauksessa tehdyille mittauksille.

$$\text{Sh}^* \text{Sc}_L^{-1/3} = 0,487 (\text{Re}_L^*)^{0,495}, \quad (52)$$

jossa

$$Re_L^* = \frac{u_L d_p}{\nu_L (1 - \varepsilon)} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{LD}} \quad (53)$$

$$Sh^* = \frac{k_{LS} d_p \varepsilon}{D_L (1 - \varepsilon)} \quad (54)$$

Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$D=0,172$ m, $d_p=5,45$ mm, $\varepsilon=0,31$, $\varepsilon_{LS}=0,037$, $a_s=749$ 1/m,
 $G_L=0,72-43$ kg/(m²*s), $G_G=0,003-0,294$ kg/(m²*s), $Re_L=4,7-282$,
 $Sc_L=2216$, $T=13$ °C, $P=1,0$ bar,

3.4.7 Burghart et al. malli neste-kiinteä –aineensiirtokertoimelle

Burghart et al. [32] esittivät trikle- ja pulssivirtaukselle erilliset aineensiirtokorrelaatiot. Niissä on otettu huomioon myös kaasun virtausnopeus poikkeuksena useimpiin esityksiin.

Triklevirtaus:

$$\frac{k_{LS} \sqrt{\frac{\mu_L^2}{g \rho_L^2}}}{D_L} Sc^{-1/3} = \left(1,19 + 0,0072 \frac{G_G}{a_s \mu_G} \right)^{1,1} \left(\frac{G_L}{a_s \mu_L} \right)^{0,494} Ga_L^{-0,22} \quad (55)$$

Pulssivirtaus:

$$\frac{k_{LS} \sqrt{\frac{\mu_L^2}{g \rho_L^2}}}{D_L} Sc^{-1/3} = 2,269 \left(\frac{G_G}{a_s \mu_G} \right)^{0,178} \left(\frac{G_L}{a_s \mu_L} \right)^{0,494} Ga_L^{-0,276} \quad (56)$$

Korrelaatioita testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$P=1$ bar, $a_s=569,5-961$ l/m, $\mu_L=0,0011-0,00635$ kg/(m*s),

$u_L=0,00096-0,021$ m/s, $u_G=0,122-0,34$ m/s, $\frac{G_G}{a_s\mu_G}=1-102,$

$\frac{G_L}{a_s\mu_L}=1-150,$ $D=0,075$ m, $d_p=3,86-6,32$ mm, $\varepsilon=0,38-0,4$

3.5 Katalyytin kastuminen

Katalyytin kastuminen määritellään kastuneen pinta-alan osuudeksi koko katalyyttikerroksen partikkelien ulkoisesta pinta-alasta. Triklekerrosreaktorissa katalyyttikerroksen kastuminen vaikuttaa merkittävästi reaktorin tehokkuuteen. Kastumista voidaan parantaa suurentamalla nesteen virtausnopeutta. Tällöin ongelmaksi voi kuitenkin muodostua virtauksen muuttuminen epästabiiliksi ja pulssittuneeksi.

Joissakin tässä työssä aiemmin esitetyissä malleissa on katalyytin osittainen kastuminen jo otettu huomioon. Korrelaatio sille on esitetty painehäviölle ja nestesisällölle johdetussa kaksoislovimallissa (Iliuta ja Larachi (1999) [39]) sekä sen pohjalta tehdyissä neuroverkkomalleissa (Iliuta ja Larachi (2000) [42] ja Iliuta *et al.* (2002) [43]). Neljän loven mallissa Iliuta *et al.* (2000) [45] kehittivät katalyytin kastumisen arviointia edelleen.

3.5.1 Ringin ja Missenin malli katalyytin kastumiselle

Ring ja Missen [63] tutkivat merkkiainekokeilla virtauksen kulkua triklekerrosreaktorissa korkeissa paineissa ja lämpötiloissa. He esittivät kaksi korrelaatiota katalyytin kastumistehokkuudelle (kaavat (57) ja (58)). Merkkiaineen efektiivinen diffuusiokerroin (D_{eta}) mitattiin triklevirtausolosuhteissa. Vastaava arvo täysin nesteellä täyttyneessä reaktorissa (D_{et}) laskettiin molekylaarisen diffuusiokertoimen ja katalyytin mutkittelevuustekijän (tortuosity) avulla. Katalyytin kastumistehokkuus määriteltiin näiden lukujen suhteen avulla kahdella eri tavalla, mistä johtuu korrelaatioiden eroavuus.

$$\eta_e = \frac{D_{\text{eta}}}{D_{\text{et}}} = 1 - \exp\left(-644\left(\frac{u_L}{(\text{m/s})}\right)^{0,964}\right) \quad (57)$$

$$\eta_e = \left(\frac{D_{\text{eta}}}{D_{\text{et}}}\right)^{0,5} = 1 - \exp\left(-118\left(\frac{u_L}{(\text{m/s})}\right)^{0,635}\right) \quad (58)$$

Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$D=0,025 \text{ m}$, $d_p=2,17 \text{ mm}$, $\varepsilon=0,412$, $\rho_L=675 \text{ kg/m}^3$, $\sigma_L=0,010 \text{ N/m}$,

$\mu_L=3,65 \cdot 10^{-4} \text{ kg/(m}^2\text{s)}$, $D_{\text{et}}=2,75 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{/s}$, $D_t=2,26 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{/s}$, $\tau=4,43$,

$G_L=0,092\text{--}0,557 \text{ kg/(m}^2\text{s)}$, $u_L=1,4 \cdot 10^{-4}\text{--}8,3 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$, $T=350 \text{ }^\circ\text{C}$, $P=100 \text{ bar}$

3.5.2 Al-Dahhanin ja Dudukovicin malli katalyytin kastumiselle

Al-Dahhan ja Dudukovic (1995) [40] tutkivat artikkelissaan korkean paineen ja kaasun virtausnopeuden vaikutusta katalyytin kastumiseen triklekerrosreaktoreissa. Painehäviön laskemiseen artikkelissa suositellaan Holub *et al.* [20, 21] esittämää lovimallia.

$$\eta_e = 1,104(\text{Re}'_L)^{1/3} \left(\frac{1 + \frac{\Delta P / H}{\rho_L g}}{\text{Ga}'_L} \right)^{1/9} \quad (59)$$

Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$D=0,0219-0,0222$ m, $d_p=1,52-1,99$ mm, $\varepsilon=0,355-0,412$,

$\rho_L=661-665$ kg/m³, $\mu_L=3 \cdot 10^{-5}-3,2 \cdot 10^{-4}$ kg/(m*s),

$G_L=0,42-2,7$ kg/(m²*s), $G_G=6,64 \cdot 10^{-3}-4,03$ kg/(m²*s),

$u_G=1,0 \cdot 10^{-2}-8,0 \cdot 10^{-2}$ m/s, $T=25$ °C, $P=3,1-50$ bar

3.5.3 Pironti *et al.* malli katalyytin kastumiselle

Pironti *et al.* [64] esittelivät artikkelissaan uuden mittaustavan, joka ei vaadi vieraiden komponenttien (merkkiaine) lisäämistä systeemiin. Mitattavina suureina olivat painehäviö ja nestesisältö kaasu-, neste- ja kaksifaasivirtauksille. Näistä saadaan laskettua kaksifaasivirtaukselle ja nestevirtaukselle kiinteään katalyyttiin vaikuttavan leikkausjännityksen ja ominaispinta-alan tulot. Näiden suhteesta saadaan katalyytin kastumistehokkuus. Ongelmana korrelaation käytössä on tarvittavien mittaustulosten ja muiden laskentamallien suuri määrä. Ergunin yhtälöä parametrien arvoilla $E_1=150$ ja $E_2=1,8$ suositellaan käytettäväksi

yksifaasivirtausten painehäviöiden laskentaan. Dynaamisen nestesisällön laskentaan on käytetty mittaustuloksista sovitettua kaavaa (63).

$$\eta_e = \frac{(\tau_{LS}a_s)_{2\text{-faasivirtaus}}}{(\tau_{LS}a_s)_{\text{nestevirtaus}}} = \frac{g(\rho_L \varepsilon_L + \rho_G (\varepsilon - \varepsilon_L)) + \varepsilon(\Delta P / H) - (\tau_{GS}a_s)_{\text{kaasuvirtaus}}}{(\tau_{LS}a_s)_{\text{nestevirtaus}} - (\tau_{GS}a_s)_{\text{kaasuvirtaus}}} \quad (60)$$

jossa

$$(\tau_{LS}a_s)_{\text{nestevirtaus}} = \varepsilon \frac{\Delta P_L}{H} + \varepsilon \rho_L g \quad (61)$$

$$(\tau_{GS}a_s)_{\text{kaasuvirtaus}} = \varepsilon \frac{\Delta P_G}{H} + \varepsilon \rho_G g \quad (62)$$

$$\varepsilon_{LD} = 0,048(Re'_L)^{0,403} (Re'_G)^{-0,077} \quad (63)$$

$$\varepsilon_L = \varepsilon_{LD} + \varepsilon_{LS} \quad (64)$$

Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$D=0,01016$ m, $d_e=3,68$ mm, $\varepsilon=0,41$, $\varepsilon_{LS}=0,036$, $G_L=1,76-14,48$ kg/(m²*s),
 $G_G=0,1-0,31$ kg/(m²*s), $T=25$ °C, $P=1$ bar, $Re'_L=11-90,4$, $Re'_G=9-110$

3.5.4 Larachi et al. (2001) neuroverkkomalli katalyytin kastumiselle

Larachi et al. (2001) [65] esittivät neuroverkkomallin katalyytin kastumiselle. Sen kaavat ja parametrit ovat liitteessä 10.

4 Vastavirtatoimiset kiinteäkerrosreaktorit

Kemian tekniikan erotusprosesseissa vastavirtaoperaointi mahdollistaa useita aineensiirtoaskelia ja paremman faasien välisen sekoittumisen. Hyvällä sekoituksella saavutetaan maksimaalinen aineensiirtopotentiaali. Vastavirtalaitteen edut tulevat näkyviin erityisesti, kun kaasufaasista siirtyvän aineen pitoisuus muuttuu kolonnin huippua kohti mentäessä. Tällaisten laitteiden hydrodynaamisille parametreille on esitetty lukuisia korrelaatioita. Nämä korrelaatiot on yleensä johdettu huokoisille täytekappalekerroksille, joissa partikkelikoko on suuri. Niitä ei voi suoraan soveltaa pieniä katalyyttipartikkeleita sisältäviin, satunnaisesti pakattuihin kiinteäkerrosreaktoreihin.

Suuri tulvimisriski on vastavirtatoimisen kiinteäkerrosreaktorin suurin ongelma. Ylöspäin virtaava kaasu aiheuttaa reaktoriin suuren nestesisällön ja painehäviö kasvaa tällöin myös merkittävästi. Käytettävien virtausnopeuksien alue on tästä syystä hyvin kapea ja alhainen. Tämä tekee reaktorin operoinnin hankalaksi ja huonontaa reaktorin tehokkuutta.

Seuraavissa kappaleissa käsitellään vastavirtaoperaoinnin hyötyjä ja haittoja sekä aiheesta tehtyjä tutkimuksia ja kaupallisia sovellutuksia. Kappaleissa pyritään antamaan vastaus kysymyksiin teollisten sovellutusten vähyydestä, mutta toisaalta myös kiinnostuksesta vastavirtatekniikan soveltamiseen.

4.1 Vasta- ja myötävirtaoperaation vertailua

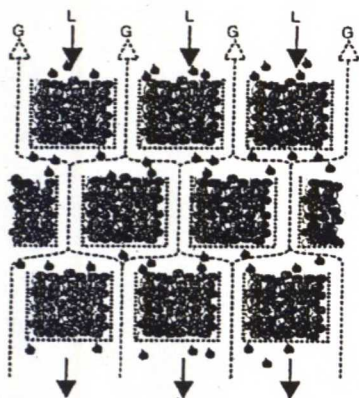
Mills *et. al.* [66] vertailivat kolmella eri operointitavalla (myötävirta alaspäin, myötävirta ylöspäin ja vastavirta) saavutettavia konversioita α -metyylistyreenin hydrauksessa kumeeniksi. Vastavirtaoperaatiossa kaasu ja neste sekoittuvat paremmin keskenään ja aineensiirto faasien välillä paranee. Tässä tutkimuksessa käsiteltävässä reaktiossa reaktionopeutta rajoittavana tekijänä oli nimenomaan vedyn aineensiirto kaasusta nesteeseen. Katalyyttipartikkelien ekvivalentti halkaisija oli 1,6 mm ja reaktorin halkaisija 19 mm. Käytetyt virtausnopeudet olivat kaasulle 0,024-0,049 kg/(m²*s) ja nesteelle 0,14-2,4 kg/(m²*s). Tutkimuksessa päädytään suunnilleen samaan konversioon myötä- ja vastavirtaoperaatiossa.

Trambouze [67] vertaili artikkelissaan erilaisten reaktiotyyppien laskennallisia konversioita myötä- ja vastavirtareaktoreissa. Vertailtavat systeemit olivat irreversiibeli eksoterminen reaktio (1), reversiibeli isoterminen reaktio (2), reversiibeli eksoterminen reaktio (3) sekä kaksi rinnakkaista eksotermistä reaktiota, joista toisen tuote on katalyytille haitallinen komponentti (4). Aineen- ja lämmönsiirtokertoimet kaasun ja nesteen välillä oletettiin samoiksi molemmille virtaussuunnille. Koska käytettävän partikkelikoon täytyy olla suurempi vastavirtaoperaatiossa tulvimisen estämiseksi, katalyyttikerroksen huokoisuus oletettiin suuremmaksi. Faasien välisen rajapinnan pinta-ala oletettiin pienemmäksi samasta syystä. Neste-kiinteä -aineensiirto sekä katalyytin sisäinen huokosdiffuusio jätettiin huomiotta. Reaktiokinetiikka, kineettiset parametrit, reaktio-olosuhteet ja reaktiolämpöjen suuruudet valittiin teollisten sovellutusten perusteella. Reaktiotyyppi 2 oletettiin MTBE:n (metyyli-*tert*-butyylietteri) valmistukseksi reaktiivisella tislauksella, tyyppi 3 bensiinin aromaattisten hiilivetyjen poistoksi (HDA) ja tyyppi 4 hiilivetyjen rikinpoistoksi (HDS). Laskennallisesti parempi konversio saatiin

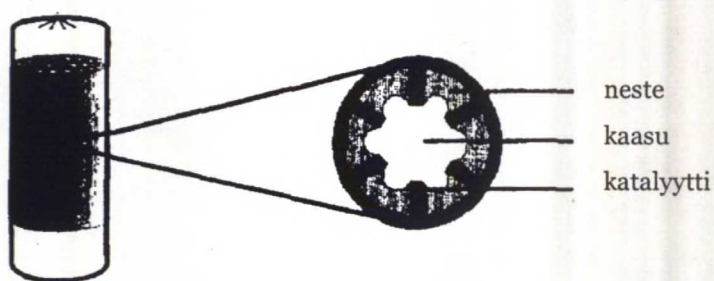
vastavirtaoperoinnilla kaikille neljälle reaktiotyypille, mikä osoittaa vastavirtaoperoinnin paremmuuden, jos ei huomioida reaktorin hydrodynamiikkaa. Samaan konversioon pääsemiseen tarvittava katalyyttimäärä on siis pienempi vastavirtaan operoitaessa kuin myötävirtareaktorissa.

Iliuta *et al.* (1997) [68] tutkivat laitteistossaan vastavirtalaitteen tulvimispistettä eli sitä kaasuvirran nopeutta, jolla reaktori alkaa tulvia. Halkaisijaltaan 51 mm olevaan kolonnin oli pakattu 7 mm:n Raschig-renkaita, jolloin kerroksen huokoisuus oli 0,69. Käytetyt aineet olivat vesi ja ilma ja niiden virtausnopeuksia vaihdeltiin vastavirtaoperoinnissa väleillä $u_G=0,028-0,38$ m/s ja $u_L=0,005-0,011$ m/s. Dankworthin ja Sundaresanin PDE- (piston dispersion exchange) malli [69] tulvimispisteelle ennusti liian suuria kaasun virtausnopeuksia mittaustuloksiin verrattuna. Eron oletettiin johtuvan mallin johdossa tehdyistä yksinkertaistuksista.

Kaasuöljyn rikinpoiston (HDS) konversiota sekä rikkivedyn siirtymistä nesteestä kaasuun tutkittiin erilaisilla reaktorityypeillä van Hasselt *et al.* artikkelissa [70]. Artikkelissa triklekerrosreaktorissa tapahtuvaa myötävirtaoperointia verrattiin vastavirtaan toimivien, erikoisrakenteisten TLP- (three-levels-of-porosity)- sekä IFM- (internally finned monolith) reaktorien kanssa. TLP-reaktorissa kolme huokoisuuden astetta tarkoittavat katalyyttipartikkelien huokoisuutta, katalyyttikerrosten huokoisuutta sekä katalyyttikerrosten väliin jäävän tilan suuruutta (kuva 8). IFM-reaktorin virtaus on kuvan 9 mukaista. Simulointi eri reaktorityypeille tehtiin tietokoneella.



Kuva 8. TLP (three-levels-of-porosity)- reaktorin rakenne ja virtauksen jakautuminen.



Kuva 9. IFM (internally finned monolith) –reaktorin virtauskanavan muoto ja virtauksen jakautuminen.

Vastavirtaoperoinnin todettiin olevan parempi tapa, koska reaktori toimii tällöin myös stripperinä eli siirtää katalyyttiin helposti adsorboituvaa rikkivetyä nesteestä kaasuun. Konversiota paransi vastavirtalaitteissa puhtaan kaasun läsnäolo siellä, missä konversio on jo lähes maksimissaan. TLP- ja IFM-reaktoreissa tyhjää tilaa on enemmän, joten nesteen ja kaasun sekoittuminen on huonompaa. Todettiin kuitenkin, että tämän vaikutus aineensiirtoon ei ole merkittävä verrattuna suuremman huokoisuuden aiheuttamaan myönteiseen vaikutukseen reaktorin operoinnin joustavuudessa.

Vastavirtareaktori on eksotermisille reaktioille myös lämmönsiirron takia parempi vaihtoehto. Sekoittuminen ja katalyytin kastuminen on tällöin tehokkaampaa. Tämä vähentää paikallisten kuumien pisteiden muodostumista ja parantaa prosessin turvallisuutta. Lämpö jakautuu myös tasaisemmin reaktorin pituussuunnassa vastakkaissuuntaisten virtausten takia. [71]

4.2 Vastavirtatoimisten kiinteäkerrosreaktorien tekniset edellytykset ja teolliset sovellutukset

Kirjallisuudessa todetaan yksimielisesti, että vastavirtaan operoitaessa reaktorin katalyyttikerroksen on oltava huokoisempi kuin myötävirtasovellutuksissa suuren tulvimisriskin takia. Partikkelikoko myötävirtareaktoreissa on yleensä 1-5 mm, mutta vastavirtalaitteissa sen tulisi olla yli 5 mm [67]. Iliuta *et al.* (1997) [68] käyttivät tutkimuksissaan 7 mm:n Raschig-renkaita ja Stanek ja Carsky [72] sekä Stanek ja Jiricny [73] käyttivät 10 mm:n lasipalloja. Mills *et al.* [66] tutkimuksessa käytettiin poikkeuksellisesti myötävirtareaktorille tyypillistä partikkelikokoa, 1,6 mm. Penickin ja Mobil Oil Corporationin julkaisemassa vastavirtatoimisen vetykrakkausreaktorin patentissa [74] suositellaan käytettäväksi 5-20 mm:n partikkeleja. Trambouze ehdottaa artikkelissaan [67], että ongelmat ratkaistaisiin valmistamalla Raschig-renkaiden tai Berl-satuloiden muotoisia katalyyttipartikkeleita. Tällöin kerroksen huokoisuus olisi suurempi ja useat tätekappalekolonneja varten tehdyt korrelaatiot olisivat sovellettavissa. Suuri partikkelikoko vaikuttaa katalyytin sisäiseen aineensiirtoon heikentävästi. Käytettäessä 10 mm:n partikkeleja konversion putoaminen voi olla jo merkittävää [71].

Vaihtoehtoisesti reaktorin tulvimista voidaan hallita erityisillä vastavirtaoperointiin suunnitelluilla laiteratkaisuilla. Kaasun ja nesteen virtaukset ohjataan osittain omille alueilleen, jolloin faasien välinen liikemäärän siirtyminen ja painehäviö saadaan pienemmäksi. [71] Edellä mainitussa TLP-reaktorissa (kuva 8) kaasulle on jätetty virtauskanavat katalyyttikerrosten väliin. Reaktorin hydrodynamiikkaa ja aineensiirtoa on tutkittu [75, 76, 77], mutta kaupallista sovellutusta ei vielä ole.

Exxon Research and Engineering Company on patentoinut useita erikoisrakenteisia vastavirtareaktoreita. Elokuussa 1999 julkaistussa patentissa [78] katalyyttikerrokseen kerääntynyt ylimääräinen neste johdetaan ohituksilla alemmalle kerrokselle. Joulukuussa 1999 julkaistiin patentti [79], jossa osa kaasuvirrasta johdetaan suoraan katalyyttikerroksen läpi. Virtauskanavien venttiilit toimivat painehäviön ohjaamina. Vuonna 2001 patentoitiin reaktorin ja stripperin yhdistelmä HDS- ja HDN-käsittelyille [80]. Tässä kaasu virtaa läpi katalyyttikerroksesta ja liukenee alaspäin valuvaan nesteeseen kerrosten välissä olevissa täytekappalekerroksissa. Neste ja liuennut kaasu reagoivat katalyyttikerroksessa. Täytekappalekerroksissa H_2S tai NH_3 strippautuvat nesteestä kaasuun.

Ainoita yrityksiä kaupallistaa vastavirtatoiminen kiinteäkerrosreaktori on ABB Lummus Crest Incin patentoima HDA-prosessi [81]. Prosessin kahdesta reaktorista ensimmäinen on myötävirtareaktori ja toinen vastavirtareaktori. Reaktorit voidaan myös yhdistää siten, että virtaus kulkee kolonnissa olevan ylemmän katalyyttikerroksen läpi myötävirtaan ja alemman läpi vastavirtaan. Patentissa ei kerrota katalyytin partikkelikokoa tai sitä, onko kerros jollain tavalla erikoisrakenteinen. Tekniikka on yksi ABB Lummuksen SYN-prosesseista [82] ja sitä sovelletaan myös rikinpoistossa (HDS). Ruotsissa oli vuonna 1999 kaksi toiminnassa olevaa kahden reaktorin prosessia. Scanraffin HDA/HDS-prosessi käynnistettiin 1994 ja Preemin vastaava laitos 1996 [83].

KOKEELLINEN OSA

5 Korrelaatioiden valinta ja niiden liittäminen FLOWBAT-simulointiohjelmaan

Kokeellista työtä varten kirjallisuusosassa esitetyistä laskentamalleista liitettiin FLOWBAT-simulointiohjelmaan kaikki, joiden käyttö oli mahdollista ohjelman nykyisen rakenteen kannalta. Joidenkin mallien laskenta oli esitetty artikkelissa puutteellisesti tai epäselvästi ja nämä jätettiin pois kokeellisen osan tarkasteluista. Hylkäämisen saattoi aiheuttaa myös laskennan monimutkaisuus. TRICKL-modulin laskentarutiinissa määritetään ensimmäiseksi vallitseva virtausalue. Tämän jälkeen seuraa muiden parametrien laskenta seuraavassa järjestyksessä: painehäviö, staattinen nestesisältö, dynaaminen nestesisältö, katalyytin kastuminen, kaasufilmin aineensiirtokerroin, nestefilmin aineensiirtokerroin ja neste-kiinteä aineensiirtokerroin. Jokaisen parametrin laskennalle on olemassa oma aliohjelmansa. TRICKL-modulissa on myös omat aliohjelmansa kahdelle erilaiselle aineensiirron laskentamallille sekä lämmönsiirtokertoimien laskennalle. Toppinen *et al.* [84] ovat julkaisseet aineensiirtomallien tarkemman kuvauksen. Modulissa käytetään lisäksi simulaattorissa valmiina olevia reaktiokineettisiä, termodynaamisia ja aineominaisuuksia arvioivia aliohjelmia.

Kirjallisuusosassa esitetyistä nestesisältömalleista osa on tarkoitettu kokonaisnestesisällön laskentaan. Nämä mallit liitettiin dynaamisen nestesisällön laskentaa varten tehtyyn aliohjelmaan. Tämän takia malleihin liitettiin myös tarkistusalgoritmi, joka lopettaa ohjelman suorituksen, mikäli käyttäjä on määritellyt sekä kokonaisnestesisällön että staattisen nestesisällön laskentamallin.

Osa korrelaatioista pätee vain tietyllä virtausalueella. Ohjelman suoritus lopetetaan, mikäli käyttäjä on valinnut vallitsevalle virtausalueelle sopimattoman korrelaation. Mikäli korrelaatioissa tarvitaan tuloksia jonkun muun parametrin laskennasta, ne lasketaan ohjelmassa käyttäjän määrittelemällä korrelaatiolla.

Taulukossa 3 ovat FLOWBAT:in TRICKL-moduliin ohjelmoidut korrelaatiot. Jotkut korrelaatioista on liitetty ohjelmaan jo aiemmin ja niitä ei ole esitetty tämän työn kirjallisuusosassa. Taulukossa 4 on lista hylätyistä korrelaatioista sekä selitys hylkäämiseen johtaneista syistä.

Taulukko 3. FLOWBAT:issa olevat hydrodynaamisten ja aineensiirtoparametrien laskentakorrelaatiot.

Korrelaatio	Kommentti	Viite
Virtausalueet		
Ellman <i>et al.</i> (1988) *		[85]
Larachi <i>et al.</i> (1993)		[22]
Wang <i>et al.</i>		[23]
Larachi <i>et al.</i> (1999) (NV)		[26]
Nestesisältö		
Ellman <i>et al.</i> (1990) (dynaaminen) *		[27]
Larachi <i>et al.</i> (1991b) (kokonais) *		[86]
Larachi <i>et al.</i> (1991a) (dynaaminen)	Käytetyt arvot $A=0,40$ ja $b=0,90$ ovat aineparille propeenikarbonaatti/typpi lasipallokerroksessa ($d_p=2,0$ mm).	[29]
Tsamatsoulis & Papayannakos (kokonais)	Parametrien vaihteluväli pieni. Käytetty keskiarvoja $c=0,42$ ja $d=0,11$.	[30]
Fu & Tan (kokonais)		[31]
Burghardt <i>et al.</i> (dynaaminen)		[32]
Xiao <i>et al.</i> (dynaaminen)	Fysikaalisesti pätevämpi korrelaatio ohjelmoitu (kaava 18)	[33]
Saez & Carbonell (staattinen) *		[28]
Saez <i>et al.</i> (staattinen)		[34]

Iliuta *et al.* (1999a&b) (NV) (kokonais) [46], [47]

Painehäviö sekä yhdistetty

painehäviö ja nestesisältö

Ellman <i>et al.</i> (1988) *	[85]
Larachi <i>et al.</i> (1991b) *	[86]
Iliuta <i>et al.</i> (1999a) (NV)	[46]
Benkrid <i>et al.</i>	Molemmat esitetyt korrelaatiot ohjelmoitu [52]

Aineensiirto

Charpentier (kaasufilmi) *	[87]
Yaici <i>et al.</i> (kaasufilmi)	[56]
Iliuta & Thyron (nestefilmi)	[58]
Iliuta <i>et al.</i> (1999c) (NV) (kaasufilmi)	[60]
Iliuta <i>et al.</i> (1999c) (NV) (nestefilmi)	[60]
Turek & Lange (nestefilmi) *	[88]
Goto & Smith (nestefilmi) *	[89]
Reiss (nestefilmi) *	[90]
Ruether <i>et al.</i> (neste-kiinteä) *	[91]
Goto & Smith (neste-kiinteä) *	[89]
Hsiung & Thodos (neste-kiinteä) *	[92]
Latifi <i>et al.</i> (neste-kiinteä)	[61]
Lakota & Levec (neste-kiinteä)	[62]
Burghardt <i>et al.</i> (neste-kiinteä)	[32]

Kastuminen

Crine *	[93]
Ring & Missen	Toinen korrelaatio (kaava 57) ohjelmoitu [63]
Al-Dahhan & Dudukovic	[40]
Pironti <i>et al.</i>	Staattisen nestesisällön laskentaan [64]
	käytetään artikkelin mukaista vakioarvoa.
Larachi <i>et al.</i> (2001) (NV)	[65]

* korrelaatio valmiina simulaattorissa (ei esitetty kirjallisuusosassa)

NV = neuroverkkokorrelaatio

Taulukko 4. Ohjelmoinnissa ongelmia aiheuttaneet ja tarkastelun ulkopuolelle jätetyt hydrodynaamisten ja aineensiirtoparametrien korrelaatiot.

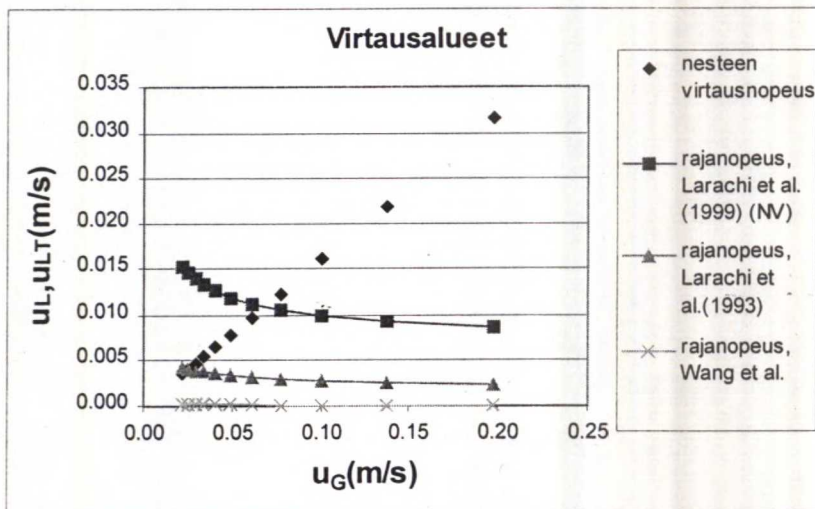
Korrelaatio	Ongelma	Viite
<i>Virtausalueet</i>		
Holub <i>et al.</i>	Painehäviön määrittäminen ennen virtausaluetta.	[21]
Attou & Ferschneider	Osittaisderivaattojen laskenta ja monimutkaisuus.	[24], [25]
<i>Nestesisältö</i>		
Mao <i>et al.</i> (staattinen)	$V_m:n$ laskenta	[35]
<i>Painehäviö sekä yhdistetty painehäviö ja nestesisältö</i>		
Laajennettu Holubin malli (neuroverkkoavusteinen malli)	Konvergointi	[37], [38], [43]
Kaksoislovimalli (neuroverkkoavusteinen malli)	Konvergointi	[38], [39], [43]
Neljän loven malli (neuroverkkoavusteinen malli)	Monimutkainen eikä anna artikkelin mukaan juurikaan parempia tuloksia kuin kaksoislovimalli.	[45]
Attou <i>et al.</i>	Konvergointi	[48]
Nemec <i>et al.</i>	Konvergointi, staattisen nestesisällön laskenta epäselvää	[49], [50]
Fourar <i>et al.</i>	Puristuvuustekijä $Z:n$ laskeminen	[51]
Pinna <i>et al.</i>	Konvergointi	[53]
<i>Aineensiirto</i>		
Larachi <i>et al.</i> (1998) (nestefilmi)	Ilmanpaineessa mitatut/lasketut arvot eivät saatavilla.	[59]

6 Korrelaatioiden testaus TRICKL-modulilla

Korrelaatioiden vertailua varten tehtiin syöttötiedosto (liite 11), jossa määriteltiin iso-oktaaniprosessin hydrausosaan tuleva syöttö sekä prosessiolosuhteet mahdollisimman todenmukaisesti. Syötöstä suurin osa oli 2,4,4-trimetyylipent-2-eeniä (TMP-2). Lisäksi syötössä oli 3-metyylipentaania sekä oligomeroitumisessa syntyviä isobuteenin trimeerejä ja tetrameerejä. Vetysyötössä oli jonkin verran metaania. Laskennan nopeuttamiseksi tiedostoon määriteltiin ainoastaan yksi triklekerrosreaktori ilman kierrätysvirtoja. Syötön määrä pidettiin vakiona ja virtausnopeutta muutettiin vaihtelemalla reaktorin halkaisijaa välillä 0,4-3,0 m. Tällöin nesteen virtausnopeus vaihteli välillä 0,0035-0,197 m/s ja kaasun virtausnopeus välillä 0,022-1,24 m/s. Termodynaamisena mallina käytettiin Daubertin ja Graboskin modifioimaa Soave-Redlich-Kwong -tilanyhtälöä. Joidenkin aineominaisuuksien arviointiin jouduttiin käyttämään aineiden molekyyliarakennetta hyödyntäviä ryhmäkontribuutiomenetelmiä. Käytetty reaktiokinetiikka oli tehty iso-okteenin hydrautumiselle nikkelikatalyytin läsnäollessa. Katalyyttikerroksen ominaisuuksiin käytettiin FLOWBAT:in oletusarvoja: $\varepsilon=0,6$, $\phi_P=1,0$ ja $d_P=5,0$ mm. Reaktorin paine oli 30 bar ja syötön lämpötila 100 °C. Vertailussa keskityttiin neuroverkkomallien käyttäytymisen tarkasteluun verrattuna perinteisempiin malleihin. Tulosten vertailu tehtiin erikseen triklevirtaukselle (LIR) ja pulssivirtaukselle (HIR) johtuen usean korrelaation soveltuvuudesta vain toiselle alueelle. Virtausalueen määrittämiseen näissä tapauksissa käytettiin Larachi *et al.* (1999) neuroverkkokorrelaatiota.

6.1 Virtausalueet

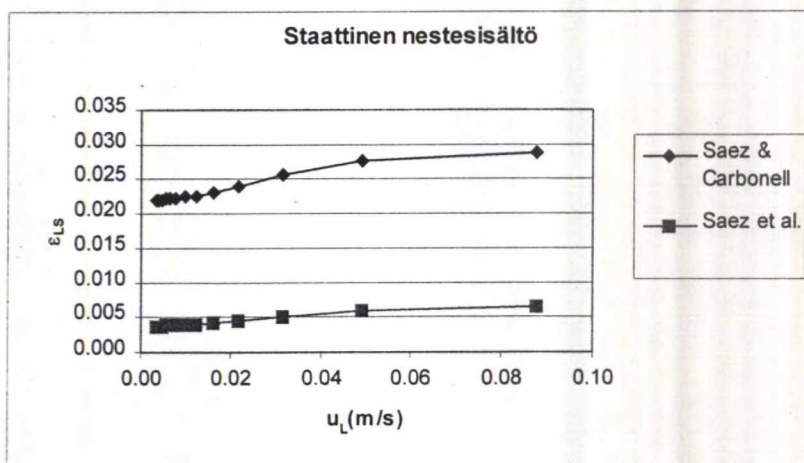
Virtausaluekorrelaatioita vertailevassa kuvaajassa (kuva 10) on esitetty nesteen virtausnopeus trikle-pulssi -rajakohdassa kaasun virtausnopeuden funktiona. Kohdassa, jossa nesteen virtausnopeus (u_L) ylittää rajakohdan virtausnopeuden (u_{LT}), virtausalue vaihtuu triklevirtauksesta pulssivirtaukseksi. Ellman *et al.* (1988) korrelaatiota ei ole esitetty kuvassa, koska sen laskentaperiaate ei perustu rajakohdan virtausnopeuden määrittämiseen. Testatulla virtausalueella Ellmanin korrelaatio ennusti virtauksen olevan koko ajan pulssittunutta. Wang *et al.* korrelaatiosta lasketut virtausnopeudet olivat huomattavasti muita pienempiä, noin sadasosa verrattuna esimerkiksi Larachi *et al.* (1993) korrelaation tuloksiin. Ero johtunee Wang *et al.* korrelaation johtamiseen käytetystä pienemmästä mittaustiedon määrästä.



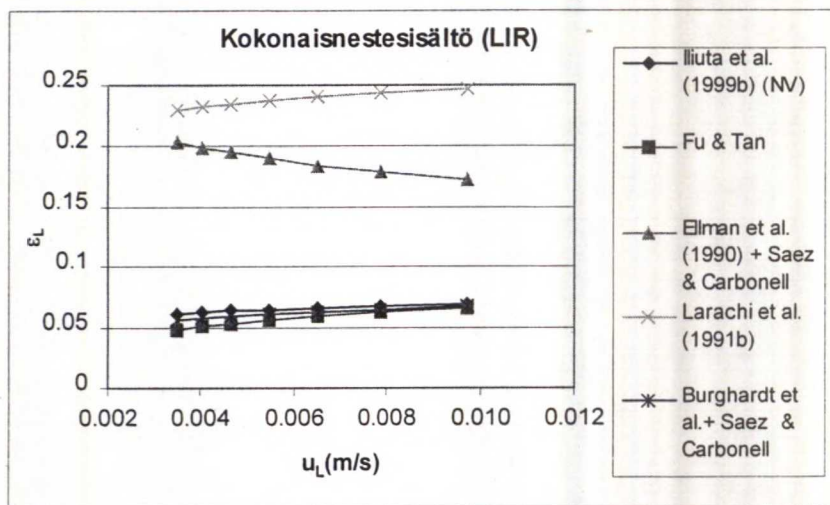
Kuva 10. Virtausalueen laskentakorrelaatioiden vertailua iso-okteenin hydrauksessa.

6.2 Nestesisältö

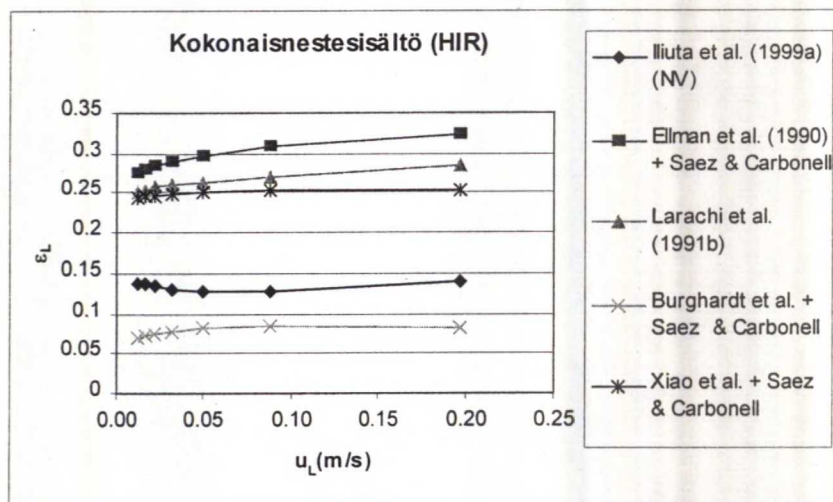
Nestesisällön vertailussa käytetyt arvot otettiin reaktorin puolivälistä, kohdasta $H=1,1$ m. Vertailu tehtiin erikseen staattiselle ja kokonaisnestesisällölle. Kokonaisnestesisällön korrelaatioita vertaileviin kuviin otettiin mukaan myös dynaamisen nestesisällön korrelaatioiden antamat tulokset lisättynä Saezin ja Carbonellin mukaiseen staattiseen nestesisältöön. Tsamatsoulisin ja Papayannakosin korrelaatiolla, jonka oletettiin sopivan hydraulikelle hyvin, saadut kokonaisnestesisällön arvot olivat suurempia kuin yksi. Larachi *et al.* (1991a) korrelaatiolla lasketut arvot olivat negatiivisia. Saez *et al.* malli arvioi staattisen nestesisällön selvästi pienemmäksi kuin Saez & Carbonellin malli (kuva 11). Kokonaisnestesisällön kuvassa 12 kolmella korrelaatiolla lasketut tulokset olivat erittäin lähellä toisiaan. HIR-alueella (kuva 13) hajonta oli huomattavasti suurempaa. Burghardt *et al.* ja Larachi *et al.* (1991b) korrelaatioiden etuna oli niiden jatkuvuus LIR/HIR -rajapinnan läpi. Ellman *et al.* (1990) sekä Iliuta *et al.* (1999a, 1999b) oletivat nestesisällön muuttuvan rajusti virtausalueen muuttuessa. Tämä voi johtaa konvergointiongelmiin laskennassa.



Kuva 11. Staattisen nestesisällön laskentakorrelaatioiden vertailua iso-okteenin hydrauluksessa.



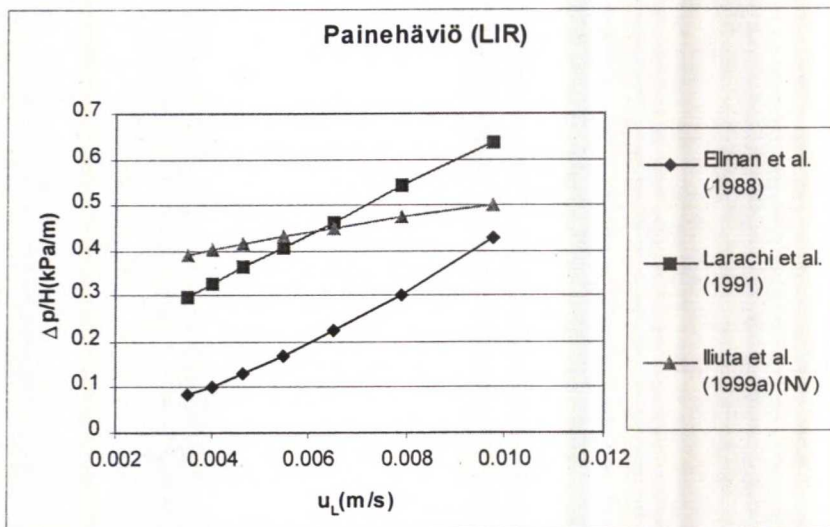
Kuva 12. Kokonaisnestesisäilytön laskentakorrelaatioiden vertailua LIR-alueella iso-okteenin hydrauksessa.



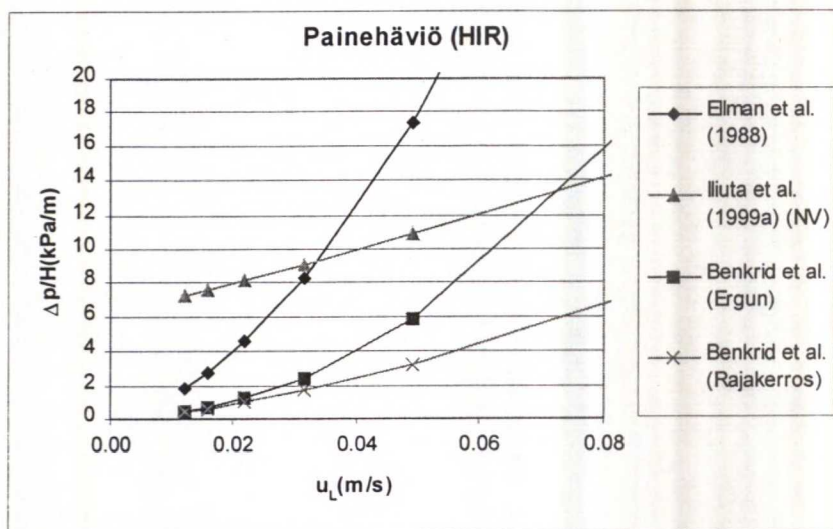
Kuva 13. Kokonaisnestesisäilytön laskentakorrelaatioiden vertailua HIR-alueella iso-okteenin hydrauksessa.

6.3 Painehäviö

Painehäviön merkitys korkeapaineisissa triklekerrosreaktoreissa on pieni pysyttäessä triklevirtausalueella. Kuvasta 14 voidaan nähdä, että lasketut painehäviöt olivat todellakin hyvin pieniä verrattuna käytettyyn kokonaispaineeseen. Pulssivirtauksen alueella lasketut painehäviöt olivat sitä vastoin suurimmillaan kymmeniä kilopascaleita (kuva 15). Benkrid *et al.* korrelaatiot laskivat keskenään hyvin samanlaisia tuloksia virtausalueen alkupäässä, mutta erosivat selvästi mentäessä suurempiin virtausnopeuksiin. Ellman *et al.* (1988) korrelaation painehäviön nousu oli huomattavasti suurempi Iliuta *et al.* (1999a) neuroverkkokorrelaatioon nähden molemmilla virtausalueilla. On todettu, että painehäviö kasvaa voimakkaasti mentäessä pulssivirtausalueelle. Iliuta *et al.* (1999a) sekä Ellman *et al.* (1988) korrelaatioissa tämä otetaan huomioon selkeänä epäjatkuvuutena virtausaluerajalla.



Kuva 14. Painehäviön laskentakorrelaatioiden vertailua LIR-alueella iso-okteenin hydrauksessa.

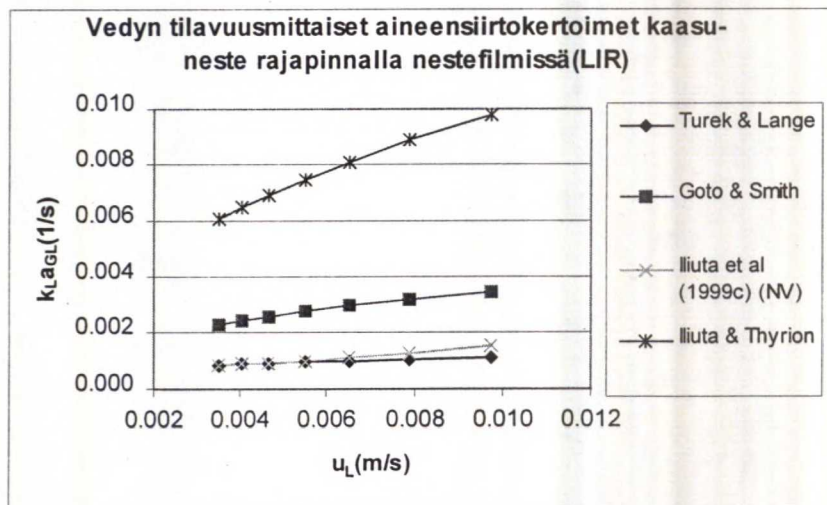


Kuva 15. Painehäviön laskentakorrelaatioiden vertailua HIR-alueella iso-okteenin hydrauksessa.

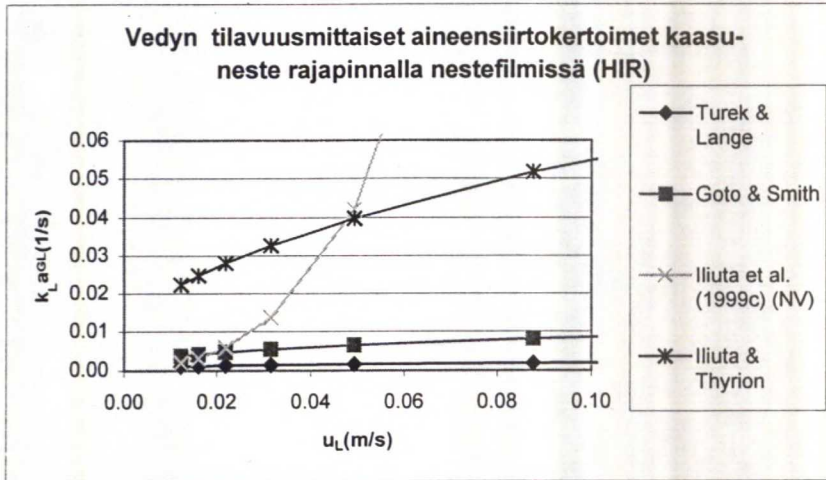
6.4 Aineensiirto

Vedyn aineensiirron laskemiseen nestefilmissä ja neste-kiinteä –rajapinnalla käytettiin mallia, jota varten binäärisistä diffuusiokertoimista lasketaan efektiiviset diffuusiokertoimet. Kaasun diffuusiokertoimien laskenta on korreloitu ohjelmassa aineen dipolimomentin funktiona ja niiden arvioiminen joillekin aineille oli ongelmallista. Kaasun vastus on myös pieni verrattuna muihin vastuksiin. Kaasufilmin aineensiirron tarkastelu jätettiin täten tämän työn ulkopuolelle. Aineensiirtokertoimien arvot otettiin reaktorin sisääntulosta välittömästi syötön jälkeen. Tuloksista nähtiin, että nestefilmin aineensiirtovastus on laskennan mukaan suurempi kuin neste-kiinteä-rajapinnan vastus.

Nestefilmikorrelaatioiden vertailussa (kuvat 16 ja 17) Iliutan ja Thyriorin sekä Reissin korrelaatioissa painehäviön arviointiin käytettiin Iliuta *et al.* (1999a) neuroverkkomallia. Iliutan ja Thyriorin korrelaation dynaaminen nestesisältö laskettiin Ellman *et al.* (1990) mukaan. Reissin mallin tulokset olivat noin 10-kertaisia muihin korrelaatioihin verrattuna ja käyrä jäi tästä syystä kuvaajan ulkopuolelle. Iliuta *et al.* (1999c) neuroverkkokorrelaation trendi oli selkeästi muista eroava nestefilmin aineensiirtokertoimille HIR-alueella. Iliutan ja Thyriorin korrelaatio oli epäjatkuva LIR/HIR -rajapinnalla, koska siinä käytetyt painehäviö- ja nestesisältökorrelaatiot olivat epäjatkuvia.

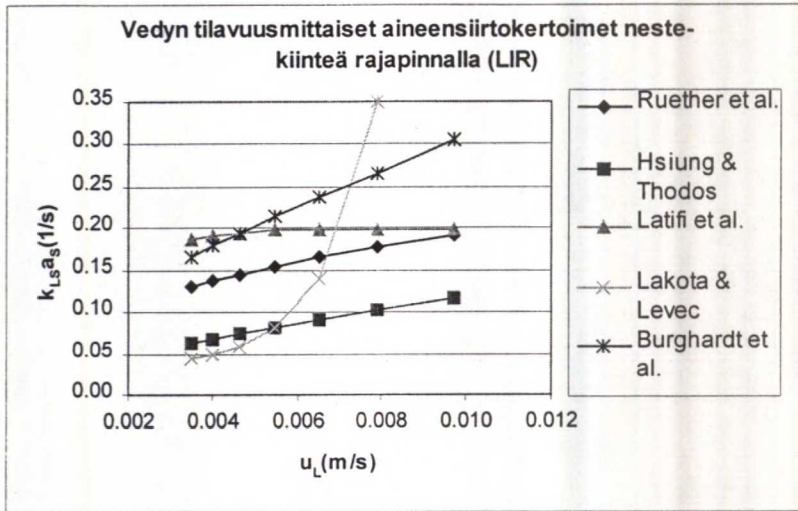


Kuva 16. Kaasu-neste –rajapinnan nestefilmin aineensiirtokertoimien laskentakorrelaatioiden vertailua LIR-alueella iso-okteenin hydrauksessa.

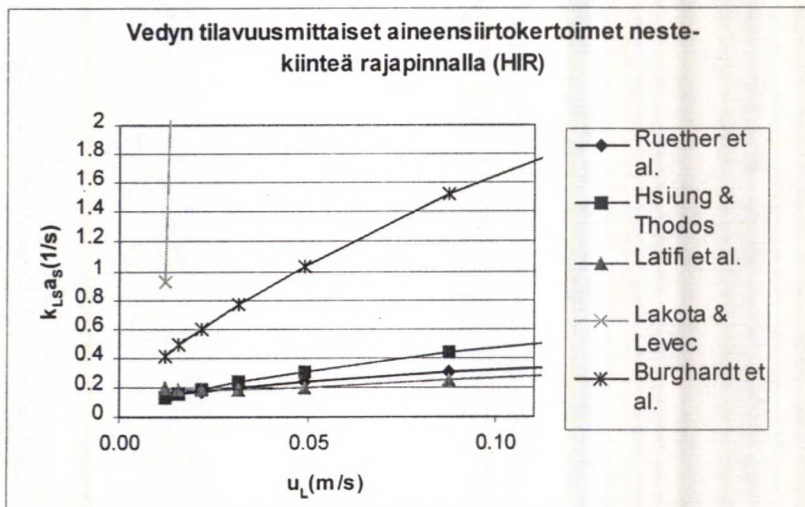


Kuva 17. Kaasu-neste –rajapinnan nestefilmin aineensiirtokertoimien laskentakorrelaatioiden vertailua HIR-alueella iso-okteenin hydroauksessa.

Neste-kiinteä–aineensiirtokorrelaatioiden vertailussa (kuvat 18 ja 19) Latifi *et al.* mallin katalyytin kastuminen laskettiin Larachi *et al.* (2001) neuroverkkomallilla. Lakotan ja Levecin korrelaatiolla saatiin selvästi muista poikkeavia tuloksia molemmilla virtausalueilla. Dynaamisen nestesisällön laskemiseen tässä korrelaatiossa käytettiin Ellman *et al.* (1990) korrelaatiota. Goton ja Smithin malli antoi negatiivisia arvoja käytetyillä virtausnopeuksilla. Lakotan ja Levecin korrelaatio oli selvästi epäjatkuva LIR/HIR-rajapinnalla käytetyn nestesisältömallin epäjatkuvuudesta johtuen. Ruether *et al.* sekä Burghart *et al.* korrelaatioiden laskenta oli jaettu alueisiin, joka aiheutti pienen epäjatkuvuuden.



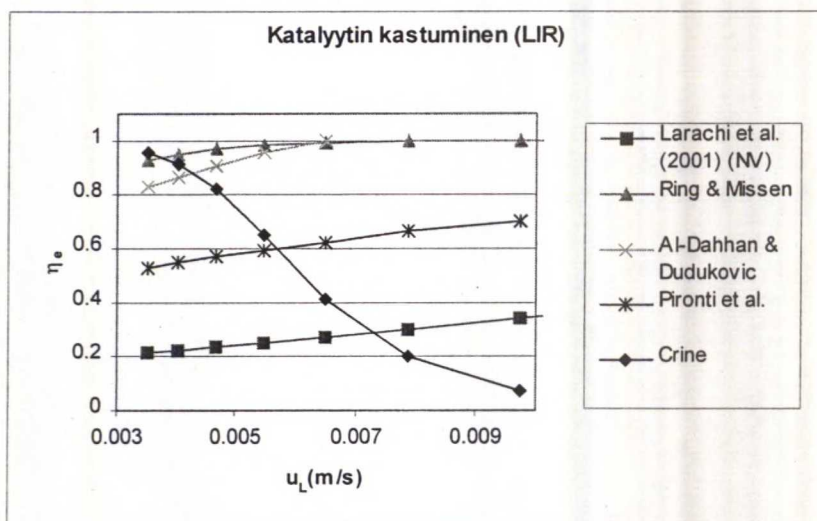
Kuva 18. Neste–kiinteä rajapinnan aineensiirtokertoimien laskentakorrelaatioiden vertailua LIR-alueella iso-okteenin hydrauksessa.



Kuva 19. Neste–kiinteä rajapinnan aineensiirtokertoimien laskentakorrelaatioiden vertailua HIR-alueella iso-okteenin hydrauksessa.

6.5 Katalyytin kastuminen

Katalyytin kastumisen vertailussa arvot otettiin reaktorin kohdasta $H=1,1$ m. Korrelaatioiden hajonta oli erittäin suurta. Kuvassa 20 on esitetty ainoastaan triklevirtauksen alue, koska pulssittuneen virtauksen voidaan olettaa kastelevan katalyyttikerroksen lähes kokonaan. Crinen korrelaatioissa käytettiin Ellman *et al.* (1990) dynaamisen nestesisällön mallia. Crinen korrelaation mukaan kastuminen väheni nestevirtauksen kasvaessa, mikä oli yllättävä tulos. Al-Dahhanin ja Dudukovicin sekä Pironti *et al.* korrelaatioissa painehäviö laskettiin Iliuta *et al.* (1999a) neuroverkkomallilla. Ringin ja Missenin korrelaation mittaukset oli tehty huomattavasti testattua alhaisimmilla nesteen virtausnopeuksilla, joka selittää suuret kastumisen arvot. Larachi *et al.* (2001) neuroverkkomallin tulokset olivat hyvin alhaisia.



Kuva 20. Katalyytin kastumisen laskentakorrelaatioiden vertailua iso-
okteenin hydrauksessa.

6.6 Korrelaatiovertailun tulosten tarkastelu

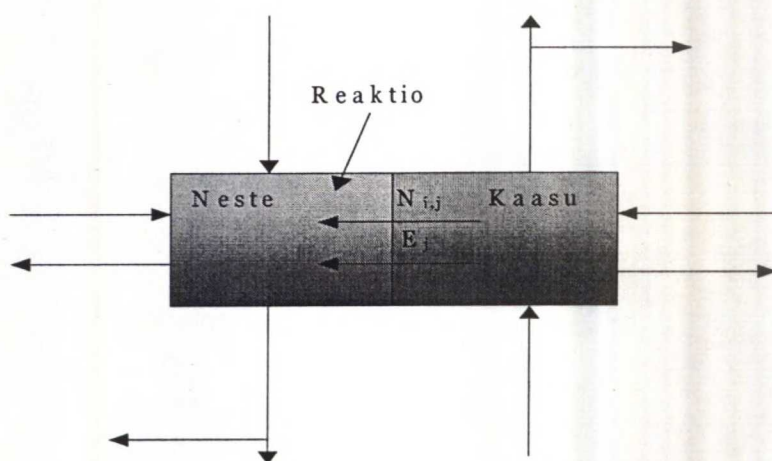
Edellisissä kappaleissa laskentakorrelaatioiden vertailua tehtiin jäljittelemällä teollisuuskokoisen hydrausreaktorin käyttäytymistä simulointiohjelmalla. Korrelaatioita vertailtiin ainoastaan keskenään oikean mittaustiedon puutteessa. Oli siis mahdotonta arvioida tulosten oikeellisuutta ja valita tällä perusteella korrelaatioista parhaat ja luotettavimmat. Usein valinta korrelaatioiden välillä tehdäänkin tapauskohtaisesti. Tällöin valitaan parhaiten simuloitavaa tilannetta kuvaava malli, joko käytännön kokemukseen pohjautuen tai ainoastaan tottumuksesta tietyn mallin käyttöön. Teollisuuskokoisia reaktoreita simuloitaessa joudutaan empiirisiä korrelaatioita käytettäessä lähes aina mallin soveltuvuusalueen ulkopuolelle. Suositeltavimpia tällöin ovat mahdollisimman suureen mittauspistejoukkoon perustuvat mallit, joiden käyttäytymisen voidaan olettaa olevan oikeanlaista myös mittaustietojen ulkopuolella.

Neuroverkkomallien korreloinnissa käytetty mittaustietopankki on laaja. Esimerkiksi Iliuta *et al.* nestesisältökorrelaatiot kahdelle virtausalueelle on johdettu yhteensä 17 800 mittauspistettä kattavasta pistejoukosta [46]. Näinkään laajassa tietokannassa ei kuitenkaan ole mittaustietoa teollisuuskokoisista reaktoreista. Reaktorin maksimihalkaisija tietokannassa on 0,51 m. On kuitenkin syytä olettaa, että näiden korrelaatioiden soveltuvuusalue on laajin tässä työssä esitetyistä. Ellman *et al.* korrelaatiot painehäviölle ja nestesisällölle pääsevät lähes samalle tasolle n. 5000 mittauspisteen joukolla. Benkrid *et al.* (n. 1500 pistettä) ja Larachi *et al.* (1991b) (n. 1500 pistettä) painehäviömallit ovat myös mainitsemisen arvoisia. Muiden testattujen mallien pistejoukko on näihin verrattuna suppea ja ne perustuvat kyseisen tutkimusryhmän laboratorio- tai bench-kokoisessa reaktorissa tekemiin kokeisiin ja niiden empiiriseen korrelointiin.

Neuroverkkomallien laskemat tulokset olivat järkeviä. Ainoat oletetuista poikkeavat tulokset saatiin nestefilmin aineensiirtokertoimille korkeilla virtausnopeuksilla ja katalyytin kastumiselle alhaisilla virtausnopeuksilla. Niiden virheellisyyden toteaminen vaatisi kuitenkin mittaustietoa iso-okteenin hydrauksesta. Neuroverkkokorrelaatioiden laskenta perustuu ainoastaan aineiden fysikaalisiin ominaisuuksiin, joten ne ovat muista parametreistä riippumattomia. Kaikkien esitettyjen neuroverkkomallien käyttöä yksinään halutun parametrin laskentaan voidaan täten suositella. Toisaalta niiden kaikkien tekemisessä käytetty korrelointitapa, tutkimusryhmä ja mittaustietopankki ovat samoja. Tällä perusteella myös niiden yhtäaikainen käyttö eri parametrien laskennassa johtanee hyviin tuloksiin. Ainoa mainittava ongelma voi syntyä toimittaessa lähellä virtausalueiden rajakohtaa. Painehäviö- ja nestesisältömallit ovat siellä epäjatkuvia ja laskennan konvergointi hankaloituu. Virtausalueen pysyvyys onkin suositeltavaa tarkistaa etukäteen ennen neuroverkkomallien soveltamista.

7 Vastavirtalaitteen mallitus DESIGNER-modulilla

DESIGNER on FLOWBAT-simulointiohjelmassa oleva reaktiivisen tislauksen laskentamalli. Se kehitettiin EU:n osittain rahoittamassa mallitusprojektissa (BRITE-EURAM), johon osallistui yli 20 tutkijaa Suomesta, Iso-Britanniasta, Saksasta ja Italiasta [94]. Tätä diplomityötä varten moduli muokattiin absorberi-tyyppiseksi, jossa kaasuvirta syötetään kolonniin alhaalta ja neste ylhäältä. Näillä muutoksilla pyrittiin pääsemään mahdollisimman lähelle vastavirtatoimisen kiinteäkerrosreaktorin käyttäytymistä. Aineensiirto-askeleen mallissa käytettiin Maxwell-Stefanin yhtälöitä [95] kaasu-neste-aineensiirron laskennassa. Reaktion oletettiin tapahtuvan kokonaan nestefaasissa ja askeleesta poistuvien virtojen pitoisuudet oletettiin samoiksi bulkkipitoisuuksien kanssa. Lämmönsiirtoa kaasu-neste -rajapinnan läpi kuvattiin Chilton-Colburn -analogialla [96]. Kuvassa 21 on esitetty tämän ns. rate-based -askelen periaate. Neste-kiinteä -aineensiirron ja partikkelin sisäisen aineensiirron vastuksia ei huomioitu. Käytetty reaktiokinetiikka ja termodynamiikka olivat samat kuin myötävirtalaitteen mallissa.



Kuva 21. Vastavirtalaitteen mallissa käytetty rate-based -tyyppinen aineensiirtoaskel.

Aineensiirtokertoimien laskemisessa käytettiin Bravon ja Fairin julkaisemaa mallia [97], jossa hyödynnetään Onda *et al.* [98] korrelaatioita nesteen ja kaasun aineensiirtokertoimille satunnaisesti pakatussa kerroksessa (kaavat (65) ja (67)). Onda *et al.* mallin johtamisessa on käytetty mittaustietoa Berl-satuloista, Raschig-renkaista ja pallomaisista partikkeleista. Bravo ja Fair esittivät uuden yhtälön faasien väliselle efektiiviselle pinta-alalle a_e omien mittauksiensa perusteella (kaava (69)). Kaavassa Ca_L on dimensioton kapillaariluku. Mittauspisteitä heidän tutkimuksessaan oli yli 200 kappaletta ja erilaisia aine/pakkausyhdistelmiä 11. Hydrauskatalyytit ovat usein palloja tai ekstrudaatteja. Laskennassa oletetaan partikkelien olevan pallomaisia ja Onda *et al.* korrelaatiot sopivat tällöin hyvin.

$$\frac{k_G}{a_p D_G} = A * Re_{OG}^{0,7} * Sc_G^{0,333} (a_p d_p)^{-2} \quad (65)$$

$$A=5,23, d_p \geq 1,2 \text{ mm}$$

$$A=2,0, d_p < 1,2 \text{ mm}.$$

$$Re_{OG} = \frac{u_G}{a_p v_G} \quad (66)$$

$$k_L \left(\frac{1}{g v_L} \right)^{0,333} = 0,0051 * Re_{OL}^{0,667} * Sc_L^{-0,5} (a_p d_p)^{0,4} \quad (67)$$

$$Re_{OL} = \frac{u_L}{a_e v_L} \quad (68)$$

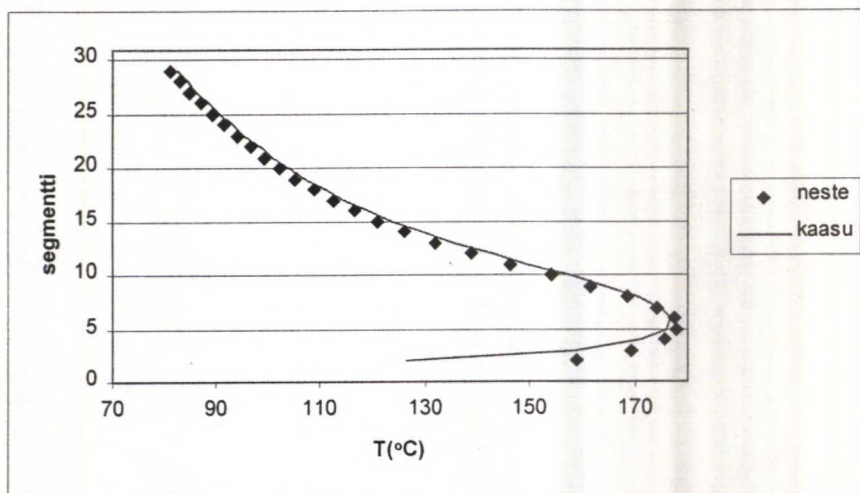
$$a_e = 19,78 * a_p (Ca_L Re_{OG})^{0,392} \frac{\sigma_L^{0,5}}{H^{0,4}} \quad (69)$$

$$Ca_L = \frac{u_L \mu_L}{\sigma_L} \quad (70)$$

7.1 Mallin testaus

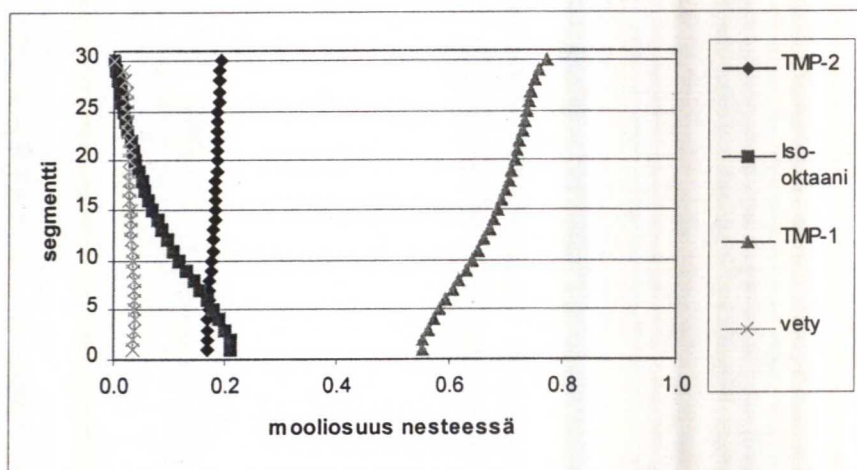
Vastavirtareaktorin laskentamallin testitiedostoon määriteltiin 30 laskentasegmenttiä, joista jokaisen korkeus oli 0,2 m. Kolonnin kokonaiskorkeudeksi saatiin tällöin 6 m. Nestesyötöstä pääosa oli iso-okteenia suhteessa 4:1 (TMP-1/TMP-2). Kuten myötävirtalaitteenkin kohdalla, syöttöön lisättiin myös 3-metyylipentaani, trimeerit ja tetrameerit. Katalyyttiä segmentteihin lisättiin siten, että TMP-1:en konversioksi saatiin noin 25 %. Tällöin adiabaattisessa reaktorissa tapahtuva suuri lämpötilannousu oli helposti havaittavissa. Reaktorin neste- ja kaasusyöttöjen määrät olivat samat kuin myötävirtamallissa, kaasusyötön ollessa kuitenkin puhdasta vetyä. Nesteen lämpötila syötössä oli 80 °C ja vedyn 20 °C. Kolonnin paine oli 30 bar. Katalyytiksi oletettiin pallomainen partikkeli, jonka halkaisija oli 10 mm. Katalyyttikerroksen huokoisuudeksi asetettiin 0,6.

Lämmönsiirto reaktorissa oli voimakasta intensiivisen faasien välisen kontaktin takia ja suuria lämpötilaeroja faasien välille ei muodostunut. Ero oli suurimmillaan kolonnin päissä. Eksotermisen reaktion vaikutuksesta tapahtuva lämpötilan voimakas kohoaminen oli havaittavissa kolonnin alaosassa. Reaktionopeusvakiot riippuivat lämpötilasta Arrheniuksen yhtälön mukaisesti, joten lämpötilan vaikutus reaktionopeuteen oli eksponentiaalista. Kylmän kaasufaasin lämpötila nousi samalle tasolle nestefaasin kanssa hieman lämpötilamaksimin yläpuolella. Kaasussa lämmönsiirto oli huonompaa, joten lämpötilan laskiessa kaasufaasin lämpötila oli koko ajan hieman nestettä suurempi. Kuvassa 22 on reaktorin lämpötilaprofiili kaasulle ja nesteelle.

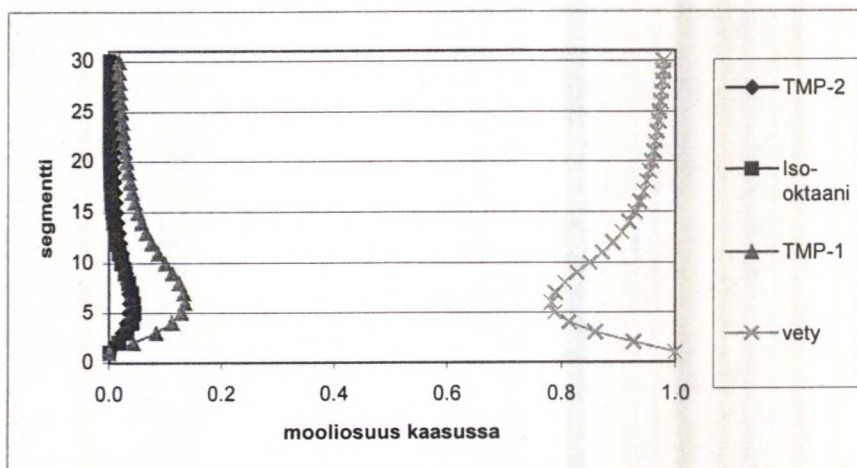


Kuva 22. Vastavirtalaitteen lämpötilaprofiili kaasulle ja nesteelle.

Kuvissa 23 ja 24 ovat reagoivien komponenttien pitoisuusprofiilit nesteessä ja kaasussa. Reaktion oletettiin mallissa tapahtuvan nestefaasissa. Korkeampi lämpötila edistää vedyn liukenemista nesteeseen ja reaktio nopeutui tällöin. Nestekomponenttien pitoisuus nousi kaasufaasissa reaktorin alaosassa. Lämpötila kasvoi siellä niin korkeaksi, että nesteseos höyrystyi hieman.

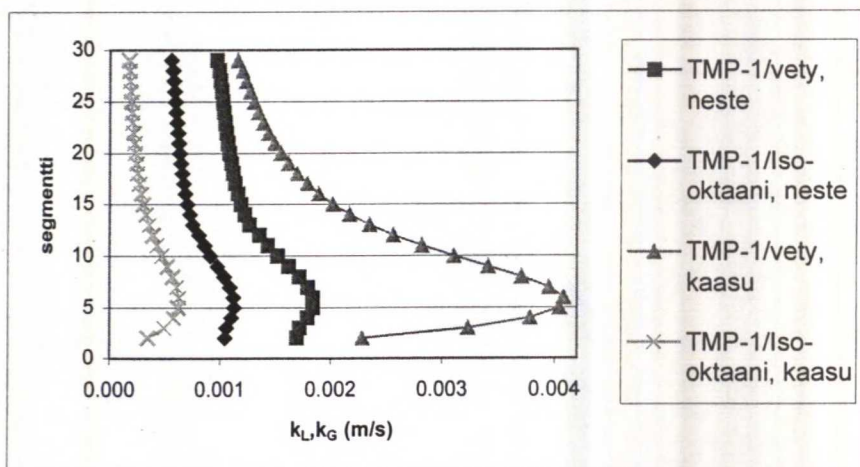


Kuva 23. Reaktioon osallistuvien komponenttien pitoisuusprofiilit nesteessä vastavirtalaitteessa.



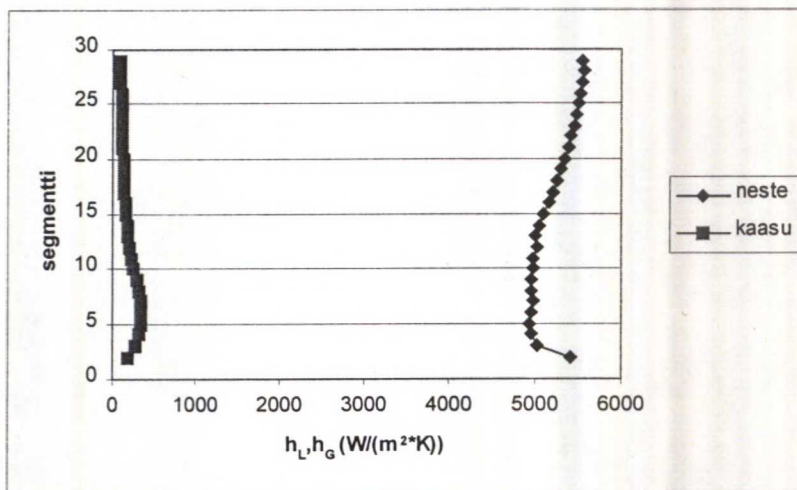
Kuva 24. Reaktioon osallistuvien komponenttien pitoisuusprofiilit kaasussa vastavirtalaitteessa.

Kuvassa 25 ovat binääriset aineensiirtokertoimet TMP-1/vety- sekä TMP-1/iso-oktaani -ainepareille. Käytetyillä korrelaatioilla kaasufaasille saatiin suuremmat aineensiirtokertoimet. Tällöin voidaan ajatella aineensiirron vastuksen olleen enemmän nesteen puolella. Vertaamalla kuvaan 22 nähdään, että aineensiirtokertoimien käyttäytyminen oli selvästi reaktorin lämpötilan funktio.



Kuva 25. Aineensiirtokertoimet vastavirtalaitteessa.

Faasien lämmönsiirtokertoimet ovat kuvassa 26. Niiden voidaan myös todeta seuraavan kolonnin lämpötilaprofiilia. Chilton-Colburn -korrelaatioissa tiheydellä on suuri vaikutus lämmönsiirtokertoimeen ja se aiheutti profiilien käänteisyyden. Nesteen tiheys laski lämpötilan funktiona. Kaasun tiheys taas nousi nesteen höyrystyessä. Lämmönsiirron vastus oli korrelaation mukaan selvästi kaasun puolella. Pieni epäjatkuvuus nesteen profiilissa johtui ainearvojen laskentamenetelmän muuttumisesta kyseisessä kohdassa.



Kuva 26. Lämmönsiirtokertoimet vastavirtalaitteessa.

7.2 Vastavirtalaitteen mallituksen tulosten tarkastelu

Yleisesti voidaan sanoa, että koko kolonnin kapasiteetti ei ollut hyvin käytössä. Valtaosa reaktiosta tapahtui kymmenen alimman segmentin alueella. Lämpötilan nousu tällä alueella oli hyvin nopeaa. Todellisessa kolonnissa reaktion ja tällöin myös lämmönkehityksen pitäisi jakautua tasaisemmin koko kolonnin alueelle prosessiturvallisuuden vuoksi. Korkea lämpötila ei itsessään olisi kuitenkaan ongelma, mikäli reaktoriin pakattu katalyytti kestäisi sen hajoamatta termisesti. Kolonnin pituussuuntaista lämmönsiirtoa voitaisiin parantaa jakamalla syöttö useampaan osaan (kuva 4e). Kahden reaktio-osan välissä voitaisiin käyttää myös nesteen välijäähdytystä, kuten kuvassa 4c. "Kerran läpi" -konversio olisi pidettävä kohtuullisen alhaisena voimakkaan lämmöntuotannon takia. Tästä syystä nesteen kierrätys olisi todellisessa kolonnissa tarpeellista paremman kokonaiskonversion takaamiseksi.

Mallissa pyrittiin jäljittelemään käytössä olevia hydrauskatalyytteja. Partikkelikokoa suurennettiin hieman kerroksen huokoisuuden kasvattamiseksi. Pallomaisten partikkelien käyttö vastavirtareaktorissa ei todennäköisesti kuitenkaan olisi mahdollista tulvimisriskin takia. Käytetyllä mallilla tulvimispisteen ennustamista ei voitu tehdä. Reaktiivisen tislauksen tarpeisiin on kehitelty aineensiirtopartikkelien muotoisia katalyyttejä, jotka soveltuisivat tähän tilanteeseen paremmin. Tällöin kerroksen huokoisuus olisi tarpeeksi suuri (jopa 90-95 %) ja aineensiirron laskemiseen olisi olemassa laajempi valikoima korrelaatioita. Suuren vaaditun huokoisuuden takia katalyytin määrä jäisi kuitenkin pieneksi huonontaen reaktorin tehoa. Tällöin tavallinen triklekerrosreaktori olisi taas houkuttelevampi vaihtoehto.

Kuten kappaleessa 4.2 mainittiin, vastavirtatoimisia kiinteäkerroksisia hydrausreaktoreita on erittäin vähän teollisessa käytössä. Laite on kuitenkin

potentiaalinen vaihtoehto perinteiselle triklekerrosreaktorille, mikäli tulvimisongelma saadaan ratkaistua. Tietyissä erikoistapauksissa (esim. kaasumaisen tuotteen aiheuttama katalyytin voimakas myrkyttyminen) vastavirtalaitteen käyttö voisi olla kustannustehokasta, vaikka korkeiden virtausnopeuksien käyttäminen olisikin mahdotonta. Myötävirtalaitteeseen verrattuna laite tulisi kuitenkin olemaan monimutkaisempi ja tästä syystä kalliimpi. Myötävirtalaitteen tekniikka ja käyttäytyminen on lisäksi paremmin tunnettua. Voidaankin sanoa, että vastavirtalaitteen yleistyminen edellyttää vielä paljon tutkimustyötä ja kokemuksia pilot/bench-mittakaavan laitteista. Esitetty laskentamalli antaa hyvän pohjan suunnittelulle tässä tilanteessa. Parempaa asiantuntemusta tai käytännön kokemuksia ei ole juurikaan saatavilla.

8 Yhteenveto

Triplekerrosreaktorit ovat teollisuudessa yleisimmin käytettyjä kolmifaasireaktoreita. Kaasun, nesteen ja kiinteän katalyytin muodostama systeemi on käyttäytymiseltään hyvin monimutkainen. Sen hydrodynamiikkaa ja aineensiirtoa on yritetty mallittaa erilaisista näkökulmista ja lähtökohdista jo 40 vuoden ajan, mutta yleisesti päteviä matemaattisia korrelaatioita ei ole pystytty esittämään. Tässä työssä tarkasteltiin pääasiallisesti kymmenen viime vuoden aikana esitettyjä korrelaatioita. Niitä vertailtiin keskenään käyttäen mallireaktionä NExOCTANE-prosessin hydrausosaa. Simuloinnit tehtiin FLOWBAT-simulointiohjelmalla. Suurin mielenkiinto kohdistettiin uuden tyyppisiin, neuroverkkoja hyväksi käytäviin, korrelaatioihin. Niiden kiinnostavuus perustuu kehittämisessä käytettyyn poikkeuksellisen suureen mittaustietokantaan. Neuroverkkokorrelaatioiden pätevyysalue on tästä syystä huomattavasti aikaisemmin esitettyjä empiirisiä korrelaatioita laajempi. Korrelaatioiden toimivuutta testattiin laajalla virtausnopeuksien alueella. Neuroverkkokorrelaatioiden havaittiin kuvaavan triplekerrosreaktorin käyttäytymistä todenmukaisesti ja niiden käyttöä todellisissa suunnittelutehtävissä voidaan tällä perusteella suositella.

Vastavirtatoimisen kiinteäkerrosreaktorin teollinen soveltaminen on harvinaista. Sen tuomat edut myötavirtalaitteeseen verrattuna ovat kuitenkin kiistattomia määrätyissä tilanteissa. Niissä saavutettava parempi aineensiirto nostaa konversiota. Konversiota parantaa myös suuri kaasumaisen reagenssin osapaine reaktorin alaosassa. Lämmönsiirron paraneminen tarkoittaa eksotermisillä reaktioilla parempaa prosessiturvallisuutta. Kaasumaisen sivutuotteen katalyyttiä myrkyttävä vaikutus on vastavirtalaitteessa pienempi, koska laite toimii samalla stripperinä. Laitteen suuret ongelmat ovat

tulviminen ja vaikea operoitavuus. Vastavirtalaitteen mallitusta varten FLOWBAT-simulointiohjelmassa olevaa reaktiivisen tislauksen rate-based-tyyppistä laskentamallia muunneltiin tilanteeseen sopivaksi. Mallin todettiin kuvaavan hyvin reaktorissa tapahtuvaksi oletettuja ilmiöitä. Se antaa hyvän suunnitteluperustan tilanteessa, jossa tietoa reaktorin todellisesta käyttäytymisestä on erittäin vähän.

9 Jatkotutkimusehdotukset

Myötävirtalaitteen jatkotutkimuksen tulisi pyrkiä sitomaan esitettyjen korrelaatioiden laskemat tulokset todellisuuteen. Etenkin painehäviölle olisi mahdollista saada mittaustietoa teollisuusreaktorista. Parhaan korrelaation valinta kyseiseen tilanteeseen olisi mahdollista tehdä tällä perusteella. Muille parametreille mittaustiedon saaminen on vaikeaa. Tässä työssä hydrodynaamisten ja aineensiirtoparametrien laskentakorrelaatioita on koottu yhteen ja pyritty vertailemaan niitä keskenään. Jatkossa näistä tulisi valita parhaat ja tehdä suositus käytettävistä korrelaatioyhdistelmistä.

Vastavirtalaitetta tulisi jatkossa tutkia osana koko prosessia. Erilaisia kierrätyksiä tai välisyöttöjä testaamalla voitaisiin saada malli toimimaan käytännön sovellutusten suunnittelemisen vaatimalla tavalla. Huomiota tulisi myös kiinnittää reaktorin konversioon ja sen nostamiseen hallitusti voimakkaan lämpötilan nousun kanssa. Jäähdytykset sarjassa olevien reaktorien välissä voisivat tulla tällöin kysymykseen. Aineensiirron ja lämmönsiirron arvioinnin pätevyyteen tulisi kiinnittää huomiota. Jatkossa tulisi soveltaa paremmin tilanteeseen sopivia, laajempaan mittaustietoon perustuvia korrelaatioita. Katalyytin olettaminen esimerkiksi Raschig-renkaan muotoiseksi antaisi mahdollisuuden käyttää useita täytekappalekolonnille johdettuja korrelaatioita. Tällöin katalyyttikerroksen huokoisuus olisi joustavan operoinnin edellyttämällä tasolla.

Viiteluettelo

1. Aittamaa, J. ja Keskinen, K. I., *FLOWBAT-User's instruction manual*, Kemian laitetekniikan ja tehdassuunnittelun laboratorio, TKK, Espoo 2002.
2. Anon., NExOCTANE, <http://www.nesteengineering.com/document.asp?path=1488;1495;1522;4471;4483;10665>, 3.10.2002.
3. Levenspiel, O., *Chemical reaction engineering*, 3. painos, John Wiley & Sons, USA 1999.
4. Gianetto, A. ja Specchia, V., Trickle-bed reactors: state of art and perspectives, *Chem. Eng. Sci.* **47** (1992) 3197-3213.
5. Satterfield, C. N., Trickle-bed reactors, *AIChE J.* **21** (1975) 209-228.
6. Al-Dahhan, M. H., Larachi, F., Dudukovic, M. P. ja Laurent, A., High-pressure trickle-bed reactors: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 3292-3314.
7. Meyers, R. A., *Handbook of petroleum refining processes*, 2. painos, McGraw-Hill, USA 1986.
8. Tarhan, M. O., *Catalytic reactor design*, McGraw-Hill, USA 1983.
9. Henkel, K-D., Reactor types and their industrial applications. Teoksessa *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Saksa 2002.

10. Larachi, F., Iliuta, I., Al-Dahhan, M. A. ja Dudukovic, M. P., Discriminating trickle-flow hydrodynamic models: some recommendations, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 554-556.
11. Dudukovic, M. P., Larachi, F. ja Mills, P. L., Multiphase catalytic reactors: a perspective on current knowledge and future trends, *Catalysis Reviews—science and engineering* **44** (2002) 123-246.
12. Shenouda Khalil, M. H., *Hydrodynamic parameters of trickle-bed reactors*, Diplomityö, TKK, Kemian tekniikan osasto, Espoo 1993.
13. Ergun, S., Fluid flow through packed columns, *Chem. Eng. Prog.* **48** (1952) 89-94.
14. Ng, K. M. ja Chu, C. F., Trickle-bed reactors, *Chem. Eng. Prog.* **83** (1987) 55-63.
15. Charpentier, J. C. ja Favier, M., Some liquid hold-up experimental data in trickle-bed reactors for foaming and non-foaming hydrocarbons, *AIChE J.* **21** (1975) 1213-1218.
16. Rode, S., Midoux, N., Latifi, M. A. ja Storck, A., Multiple hydrodynamic states in trickle beds operating in high interaction regimes: liquid saturation and flow regime transitions, *Chem. Eng. Sci.* **49** (1994) 2535-2540.
17. Boelhouwer, J. G., Piepers, H. W. ja Drinkenburg, A. A. H., Enlargement of the pulsing flow regime by periodic operation of a trickle-bed reactor, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 4661-4667.

18. Boelhouwer, J. G., Piepers, H. W. ja Drinkenburg, A. A. H., The induction of pulses in trickle-bed reactors by cycling the liquid feed, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 2605-2614.
19. Xiao, Q., Cheng, Z. M., Jiang, Z. X., Anter, A. M. ja Yuan, W. K., Hydrodynamic behavior of a trickle bed reactor under "forced" pulsing flow, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 1189-1195.
20. Holub, R. A., Dudukovic, M. P. ja Ramachandran, P. A., A phenomenological model of pressure drop, liquid hold-up and flow regime transition in gas-liquid trickle flow, *Chem. Eng. Sci.* **47** (1992) 2343-2348.
21. Holub, R. A., Dudukovic, M. P. ja Ramachandran, P. A., Pressure drop, liquid holdup and flow regime transition in trickle flow, *AIChE J.* **39** (1993) 302-321.
22. Larachi F., Laurent, A., Wild, G. ja Midoux, N., Effect of pressure on transition displacement between trickle and pulse regimes in catalytic trickle bed reactors, *Can. J. Chem. Eng.* **71** (1993) 319-321.
23. Wang, R., Mao, Z. ja Chen, J., A study of trickling-to-pulsing flow transition in trickle-bed reactors (TBR), *Chem. Eng. Comm.* **127** (1994) 109-124.
24. Attou, A. ja Ferschneider, G., A two-fluid model for flow regime transition in gas-liquid trickle-bed reactors, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 5031-5037.

25. Attou, A. ja Ferschneider, G., A two-fluid hydrodynamic model for the transition between trickle and pulse flow in a cocurrent gas-liquid packed-bed reactor, *Chem. Eng. Sci.* **55** (2000) 491-511.
26. Larachi, F., Iliuta, I., Chen, M. ja Grandjean, B. P. A., Onset of pulsing in trickle beds: evaluation of current tools and state-of-the-art correlation, *Can. J. Chem. Eng.* **77** (1999) 751-758.
27. Ellman, M.J., Midoux, N., Wild, G., Laurent, A. ja Charpentier, J. C., A new, improved liquid hold-up correlation for trickle-bed reactors, *Chem. Eng. Sci.* **45** (1990) 1677-1684.
28. Saez, A. E. ja Carbonell, R. G., Hydrodynamic parameters for gas-liquid cocurrent flow in packed beds, *AIChE J.* **31** (1985) 52-62.
29. Larachi, F., Laurent, A., Wild, G. ja Midoux, N., Some experimental liquid saturation results in fixed-bed reactors operated under elevated pressure in cocurrent upflow and downflow of the gas and the liquid, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** (1991a) 2404-2410.
30. Tsamatsoulis, D. ja Papayannakos, N., Axial dispersion and hold-up in a bench-scale trickle-bed reactors at operating conditions, *Chem. Eng. Sci.* **49** (1994) 523-529.
31. Fu, M. S ja Tan, C. S., Liquid hold-up and axial dispersion in trickle-bed reactors, *Chem. Eng. Sci.* **51** (1996) 5357-5361.

32. Burghardt, A., Bartelmus, G., Jaroszynski, M. ja Kolodziej, A., Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow, *Chem. Eng. J.* **58** (1995) 83-99.
33. Xiao, Q., Anter, A. M., Cheng, Z. M. ja Yuan, W. K., Correlations for dynamic liquid holdup under pulsing flow in a trickle-bed reactor, *Chem. Eng. J.*, **78** (2000) 125-129.
34. Saez, A. E., Yopez, M. M., Cabrera, C. ja Soria, E. M., Static liquid holdup in packed beds of spherical particles, *AIChE J.* **37** (1991) 1733-1736.
35. Mao, Z. S., Xiong, T. Y. ja Chen, J., Theoretical prediction of static liquid holdup in trickle bed reactors and comparison with experimental results, *Chem. Eng. Sci.* **48** (1993) 2697-2703.
36. Al-Dahhan, M. H. ja Dudukovic, M. P., Pressure drop and liquid holdup in high pressure trickle-bed reactors, *Chem. Eng. Sci.* **49** (1994) 5681-5698.
37. Al-Dahhan, M. H., Khadilkar, M. R., Wu, Y. ja Dudukovic, M. P., Prediction of pressure drop and liquid holdup in high-pressure trickle-bed reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 793-798.
38. Iliuta, I., Larachi, F. ja Grandjean, B. P. A., Pressure drop and liquid holdup in trickle flow reactors: improved Ergun constants and slip correlations for the slit model, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 4542-4550.
39. Iliuta, I. ja Larachi, F., The generalized slit model: pressure gradient, liquid holdup & wetting efficiency in gas-liquid trickle flow, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 5039-5045.

40. Al-Dahhan, M. H. ja Dudukovic, M. P., Catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure, *Chem. Eng. Sci.* **50** (1995) 2377-2389.
41. Al-Dahhan, M. H., Khadilkar, M. R., Wu, Y. ja Dudukovic, M. P., Catalyst bed dilution for improving catalyst wetting in laboratory trickle-bed reactors, *AIChE J.* **42** (1996) 2594-2610.
42. Iliuta, I. ja Larachi, F., Double-slit model for partially wetted trickle flow hydrodynamics, *AIChE J.* **46** (2000) 597-609.
43. Iliuta, I., Grandjean, B. P. A. ja Larachi, F., Hydrodynamics of trickle-flow reactors: updated slip functions for the slit models, *Chem. Eng. Res. Des.* **80** (2002) 195-200.
44. Iliuta, I., Grandjean, B. P. A. ja Larachi, F., New mechanistic film model for pressure drop and liquid holdup in trickle flow reactors, *Chem. Eng. Sci.* **57** (2002) 3359-3371.
45. Iliuta, I., Larachi, F. ja Al-Dahhan, M. H., Multiple-zone model for partially wetted trickle flow hydrodynamics, *Chem. Eng. Res. Des.* **78** (2000) 982-990.
46. Iliuta, I., Ortiz-Arroyo, A., Larachi, F., Grandjean, B. P. A. ja Wild, G., Hydrodynamics and mass transfer in trickle-bed reactors: an overview, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999a) 5329-5337.

47. Iliuta, I., Larachi, F. ja Grandjean, B. P. A., Catalyst wetting in trickle-flow reactors, a phenomenological model, *Chem. Eng. Res. Des.* **77** (1999b) 759-763.
48. Attou, A., Boyer, C. ja Ferschneider, G., Modelling of the hydrodynamics of the cocurrent gas-liquid trickle flow through a trickle-bed reactor, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 785-802.
49. Nemec, D., Bercic, G. ja Levec, J., The hydrodynamics of trickling flow in packed beds operating at high pressures: the relative permeability concept, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 5955-5962.
50. Lakota, A., Levec, J. ja Carbonell, R. G. On the hydrodynamic parameters of trickling flow in packed beds: the relative permeability concept, *AIChE J.* **48** (2002) 731-738.
51. Fourar, M., Lenormand, R. ja Larachi, F., Extending the F-function concept to two-phase flow in trickle beds, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 5987-5994.
52. Benkrid, K., Rode, S. ja Midoux, N., Prediction of pressure drop and liquid saturation in trickle-bed reactors operated in high interaction regimes, *Chem. Eng. Sci.* **52** (1997) 4021-4032.
53. Pinna, D., Tronconi, E. ja Tagliabue, L., High interaction regime Lockhart-Martinelli model for pressure drop in trickle-bed reactors, *AIChE J.* **47** (2001) 19-30.

54. Tosun, G., A study of cocurrent downflow of nonfoaming gas-liquid systems in a packed bed. 2. Pressure drop: search for a correlation, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **23** (1984) 35-39.
55. Venkata Ratnam, G. S., Venkata Narasaiah, D. ja Varma, Y. B. G., A correlation for interfacial area in co-current gas-liquid downflow through packed beds, *Bioproc. Eng.* **10** (1994) 53-39.
56. Yaici, W., Laurent, A., Midoux, N. ja Charpentier, J. C., Determination of gas-side mass transfer coefficients in trickle-bed reactors in the presence of an aqueous or an organic liquid phase, *Int. Chem. Eng.* **28** (1988) 299-305.
57. Fukushima, S. ja Kusaka, K., Boundary of hydrodynamic flow region and gas-phase mass-transfer coefficient in packed column with cocurrent downward flow, *J. Chem. Eng. Jpn.* **11** (1978) 241-244.
58. Iliuta, I. ja Thyron, F. C., Gas-liquid mass trasfer in fixed beds with two-phase cocurrent downflow: gas/newtonian and non-newtonian liquid systems, *Chem. Eng. Tech.* **20** (1997) 538-549.
59. Larachi, F., Cassanello, M. ja Laurent, A., Gas-liquid interfacial mass transfer in trickle-bed reactors at elevated pressures, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 718-733.
60. Iliuta, I., Larachi, F., Grandjean, B. P. A., ja Wild, G., Gas-liquid interfacial mass transfer in trickle-bed reactors: state-of-the-art correlations, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999c) 5633-5645.

61. Latifi, M. A., Laurent, A. ja Storck, A., Liquid-solid mass transfer in a packed bed with downward cocurrent gas-liquid flow: an organic liquid phase with high Schmidt number, *Chem. Eng. J.* **38** (1988) 47-56.
62. Lakota, A. ja Levec, J. Solid-liquid mass transfer in packed beds with cocurrent downward two-phase flow, *AIChE J.* **36** (1990) 1444-1448.
63. Ring, Z. E. ja Missen, R. W., Trickle-bed reactors: tracer study of liquid holdup and wetting efficiency at high temperature and pressure, *Can. J. Chem. Eng.* **69** (1991) 1016-1020.
64. Pironti, F., Mizrahi, D., Acosta, A. ja Gonzales-Mendizabal, D., Liquid-solid wetting factor in trickle-bed reactors: its determination by a physical method, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 3793-3800.
65. Larachi, F., Belfares, L ja Grandjean, B. P. A., Prediction of liquid-solid wetting efficiency in trickle flow reactors, *Int. Comm. Heat Mass Transfer* **28** (2001) 595-603.
66. Mills, P. L., Beaudry, E. G. ja Dudukovic, M. P., Comparison and prediction of reactor performance for packed beds with two-phase flow: downflow, upflow and countercurrent flow, *ICHEME Symp. Ser.* **87** (1984) 527-534.
67. Trambouze, P, Countercurrent two-phase flow fixed catalytic reactors, *Chem. Eng. Sci.* **45** (1990) 2269-2275.

68. Iliuta, I., Thyron, F. C., Bolle, L. ja Giot, M, Comparison of hydrodynamic parameters for countercurrent and cocurrent flow through packed beds, *Chem. Eng. Tech.* **20** (1997) 171-181.
69. Dankworth, D. C. ja Sundaresan, S., A macroscopic model for countercurrent gas-liquid flow in packed columns, *AIChE J.* **35** (1989) 1282-1292.
70. Van Hasselt, B. W., Lebens, P. J. M., Calis, H. P. A., Kapteijn, F., Sie, S. T., Moulijn, J. A. ja van den Bleek, C. M., A numerical comparison of alternative three-phase reactors with conventional trickle-bed reactor: the advantages of countercurrent flow for hydrodesulfurization, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 4791-4799.
71. Van Hasselt, B. W., Lindenbergh, H. P., Calis, S. T., Sie, S. T. ja van den Bleek, C. M., The three-levels-of-porosity reactor. A novel reactor for countercurrent trickle-flow process, *Chem. Eng. Sci.* **52** (1997) 3901-3907.
72. Stanek, V. ja Carsky, M., An experimental study of the flow of liquid in counter-current trickle beds by the frequency response technique, *Chem. Eng. Sci.* **40** (1985) 463-471.
73. Stanek, V. ja Jiricny, V., Experimental observation of pressure drop overshoot following an onset of gas flow in counter-current beds, *Chem. Eng. J.* **68** (1997) 207-210.
74. Penick, J. E., Countercurrent process with froth control for treating heavy hydrocarbons, *US Pat.* 4755281 5.7.1988.

75. Van Hasselt, B. W., Calis, H. P. A., Sie, S. T. ja van den Bleek, C. M., Pressure drop characteristics of the three-levels-of-porosity reactor, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 3701-3708.
76. Van Hasselt, B. W., Calis, H. P. A., Sie, S. T. ja van den Bleek, C. M., Liquid holdup in the three-levels-of-porosity reactor, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 1405-1411.
77. Van Hasselt, B. W., Calis, H. P. A., Sie, S. T. ja van den Bleek, C. M., Gas-liquid mass transfer characteristics of the three-levels-of-porosity reactor, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 531-536.
78. Ellis, E. S., Frederick, J. W., Gupta, R., Dankworth, D. C. ja Tsangaris, D. M., Countercurrent reactor, *US Pat.* 5939031 17.8.1999.
79. Gupta, R., Dankworth, D. C., Fleming, D. D., Ellis, S. E. ja Schorfheide, J. J., Countercurrent reactor vessel, *US Pat.* 6007787 28.12.1999.
80. Ellis, E. S. ja Gupta, R., Countercurrent reactor with interstage stripping of NH_3 and H_2S in gas/liquid contacting zones, *US Pat.* 6241952 5.6.2001.
81. Reilly, J. W. ja Hamilton, G., Production of diesel fuel by hydrogenation of a diesel feed, *US Pat.* 5183556 2.2.1993.
82. Anon., SYN technology diesel hydroprocessing, [http://www.abb.com/global/noofs/noofs187.nsf/viewUNID/83E691E0BFA85187C12569EE00391286/\\$File/Syn%20Diesel.pdf](http://www.abb.com/global/noofs/noofs187.nsf/viewUNID/83E691E0BFA85187C12569EE00391286/$File/Syn%20Diesel.pdf), 16.7.2002.

83. Van der Linde, B., Menon, R., Dave D. ja Gustas, S., SYN technology: an attractive solution for meeting future diesel specifications, <http://www.criterioncatalysts.com/english/PDF/DDARTC99.pdf> 19.8.2002.
84. Toppinen, S., Aittamaa, J. ja Salmi, T., Interfacial mass transfer in trickle-bed reactor modelling, *Chem. Eng. Sci.* **51** (1996) 4335-4345.
85. Ellman, M. J., Midoux, N., Laurent, A., ja Charpentier, J. C., A new, improved pressure drop correlation for trickle-bed reactors, *Chem. Eng. Sci.* **43** (1988) 2201-2206.
86. Larachi, F., Laurent, A., Midoux, N. ja Wild, G., Experimental study of a trickle-bed reactor operating at high pressure: two-phase pressure drop and liquid saturation, *Chem. Eng. Sci.* **46** (1991b) 1233-1246.
87. Charpentier, J. C., Recent progress in two phase gas-liquid mass transfer in packed beds, *Chem. Eng. J.* **11** (1976) 161-181.
88. Turek, F. ja Lange, R., Mass transfer in trickle-bed reactors at low reynolds number, *Chem. Eng. Sci.* **36** (1981) 569-579.
89. Goto, S. ja Smith, J. M., Trickle-bed reactor performance, *AIChE J.* **21** (1975) 706-713.
90. Reiss, L., P., Cocurrent gas-liquid contacting in packed columns, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **6** (1967) 486-498.

91. Ruether, J. A., Yang, C. S. ja Hayduk, W., Particle mass transfer during cocurrent downward gas-liquid flow in packed beds, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **19** (1980) 103-107.
92. Hsiung, T. J. ja Thodos, G. Mass-transfer factors from actual driving forces for the flow of gases through packed beds ($0.1 < Re < 100$). *Int. J. Heat Mass Transfer* (1977) **20** 331-340.
93. Crine, M. D., Hydrodynamics of trickle-beds. The percolation theory. Teoksessa *Chemical reactor design and technology, Nato Adv. Study Inst. Ser. E, no 110*, Martinus Nijhoff, Hollanti 1986.
94. Kenig, E., Jakobsson, K., Banik, P., Aittamaa, J., Gorak, A., Koskinen, M. ja Wettmann, P., An integrated tool for synthesis and design of reactive distillation, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 1347-1352.
95. Taylor, R. ja Krishna. R., *Multicomponent mass transfer*, John Wiley & Sons, New York, USA 1993.
96. Chilton, T. H. ja Colburn, A. P., Mass transfer (absorption) coefficients. Prediction from data on heat transfer and fluid friction, *Ind. Eng. Chem.* **26** (1934) 1183-1187.
97. Bravo, J. L. ja Fair, J. R. Generalized correlation for mass transfer in packed distillation columns, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **21** (1982) 162-170.
- 98 Onda, K.; Takeuchi, H. ja Okumoto, Y., Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1** (1968) 56-62.

Liiteluettelo

1. Attoun ja Ferschneiderin virtausaluemalli.
2. Larachi *et al.* (1999) neuroverkkomalli virtausalueiden laskemiseen.
3. Al-Dahhan *et al.* (1998) laajennettu Holubin painehäviömalli korreloiduilla vuorovaikutusparametreillä.
4. Ergunin parametrien laskentaan tehdyn neuroverkkomallin kaavat ja parametrit.
5. Kaksoislovimalli (Iliuta ja Larachi (2000)).
6. Laajennettuun Holubin malliin sekä kaksoislovimalliin rakennettu neuroverkkomalli, kaavat ja parametrit (Iliuta *et al.* (2002))
7. Neljän loven painehäviömalli (Iliuta *et al.* (2000))
8. Iliuta *et al.* (1999a, 1999b) neuroverkkomalli LIR- ja HIR-alueiden painehäviölle sekä kokonaisnestesisällölle
9. Iliuta *et al.* (1999c) neuroverkkomalli kaasun ja nestefilmin aineensiirtokertoimille sekä kaasuneste- rajapinnan pinta- alalle.
10. Larachi *et al.* (2001) neuroverkkomalli katalyytin kastumisen laskemiseen
11. Syöttötiedoston esimerkki korrelaatioiden testaamiseen iso-okteenin hydrauksessa
12. Syöttötiedoston esimerkki vastavirtalaitteen testaamiseen iso-okteenin hydrauksessa

Attoun ja Ferschneiderin [24, 25] virtausaluemalli.

$$\frac{f_{\text{int},L}^{(0)}}{(1-\alpha_G^{(0)})} - \frac{f_{\text{int},G}^{(0)}}{\alpha_G^{(0)}} + \frac{f_{w,L}^{(0)}}{(1-\alpha_G^{(0)})} + (\rho_L - \rho_G)g = 0,$$

$$\left(\frac{dp_G}{dz}\right)^{(0)} = \left(\frac{dp_L}{dz}\right)^{(0)} = \left(\frac{dp}{dz}\right)^{(0)} = \frac{f_{\text{int},G}^{(0)}}{\alpha_G^{(0)}} + \rho_G g,$$

$$w_G^{(0)} = \frac{G_G}{\alpha_G^{(0)} \rho_G},$$

$$w_L^{(0)} = \frac{G_L}{(1-\alpha_G^{(0)}) \rho_L},$$

$$F_1 = \frac{\rho_G}{\alpha_G^{(0)}} + \frac{\rho_L}{(1-\alpha_G^{(0)})},$$

$$F_2 = -\frac{\lambda_{G,w_G}}{\alpha_G^{(0)2}} - \frac{\lambda_{L,w_L} + \pi_{L,w_L}}{(1-\alpha_G^{(0)})^2} + \frac{\lambda_{L,w_G} + \lambda_{G,w_L}}{\alpha_G^{(0)}(1-\alpha_G^{(0)})},$$

$$F_3 = \frac{\rho_G w_G^{(0)}}{\alpha_G^{(0)}} + \frac{\rho_L w_L^{(0)}}{(1-\alpha_G^{(0)})},$$

$$F_4 = \frac{\rho_G w_G^{(0)2}}{\alpha_G^{(0)}} + \frac{\rho_L w_L^{(0)2}}{(1-\alpha_G^{(0)})} - \left[\frac{\partial}{\partial \alpha_G} (p_G - p_L) \right]^{(0)},$$

$$\begin{aligned} F_5 = & \frac{f_{\text{int},L}^{(0)} + f_{w,L}^{(0)}}{(1-\alpha_G^{(0)})^2} + \frac{f_{\text{int},G}^{(0)}}{\alpha_G^{(0)2}} + w_G^{(0)} \left(\frac{\lambda_{G,w_G}}{\alpha_G^{(0)2}} - \frac{\lambda_{L,w_G}}{\alpha_G^{(0)}(1-\alpha_G^{(0)})} \right) \\ & + w_L^{(0)} \left(\frac{\lambda_{L,w_L} + \pi_{L,w_L}}{(1-\alpha_G^{(0)})^2} - \frac{\lambda_{G,w_L}}{\alpha_G^{(0)}(1-\alpha_G^{(0)})} \right) \\ & + \frac{\lambda_{L,\alpha_G}}{(1-\alpha_G^{(0)})} - \frac{\lambda_{G,\alpha_G}}{\alpha_G^{(0)}}, \end{aligned}$$

Jotta virtaus pysyisi triklealueella, seuraavan ehdon tulee täyttyä.

$$\Omega \equiv F_1 F_3^2 + 2 F_2 F_3 F_5 + F_2^2 F_4 \leq 0$$

Edellisen sivun yhtälöissä

$$f_{\text{int},G} = -\alpha_G (A_{GL} \alpha_G \mu_G (u_r + u_G) + B_{GL} \alpha_G \rho_G (u_r^2 + u_G^2))$$

$$f_{\text{int},L} = -\alpha_G (A_{GL} \alpha_G \mu_G u_r + B_{GL} \alpha_G \rho_G u_r^2) - (A_{LS} \alpha_G \mu_L u_L + B_{LS} \alpha_G \rho_L u_L^2)$$

$$f_{w,L} = -\frac{2f\rho_L^2 u_L w_L^2}{\varepsilon^2 \mu_L}$$

$$u_r = u_G - \left(\frac{\alpha_G}{1 - \alpha_G} \right) u_L$$

$$A_{GL} = 180 \frac{(1 - \alpha_G \varepsilon)^2}{\alpha_G^3 \varepsilon^3 d_p^2} \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 - \alpha_G \varepsilon} \right)^{2/3}$$

$$B_{GL} = 1,8 \frac{(1 - \alpha_G \varepsilon)}{\alpha_G^3 \varepsilon^3 d_p} \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 - \alpha_G \varepsilon} \right)^{1/3}$$

$$A_{LS} = 180 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{(1 - \alpha_G)^3 \varepsilon^3 d_p^2}$$

$$B_{LS} = 1,8 \frac{(1 - \varepsilon)}{(1 - \alpha_G)^3 \varepsilon^3 d_p}$$

$$\lambda_{K,x_i} = \left(\frac{\partial f_{\text{int},K}}{\partial x_i} \right)^{(0)} \quad \pi_{L,w_L} = \left(\frac{\partial f_{w,L}}{\partial w_L} \right)^{(0)}$$

faasisissa K.

Korrelaatiota testattu alueella:

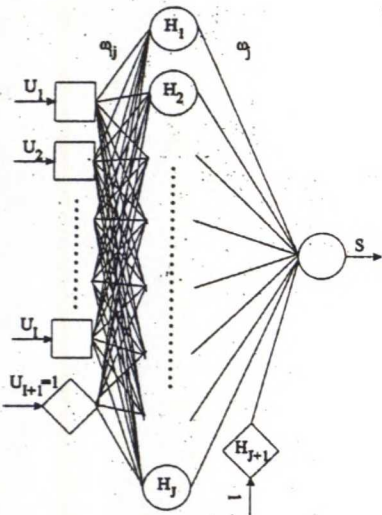
$P=1,0-75$ bar, $d_p=1,9-5,4$ mm, $\varepsilon=0,356-0,44$

Larachi *et al.* (1999) [26] neuroverkkomalli virtausalueiden laskemiseen.

$$S = \frac{1}{1 + \exp \left[- \sum_{j=1}^{J+1} \omega_j H_j \right]}$$
$$H_j = \frac{1}{1 + \exp \left[- \sum_{l=1}^{I+1} \omega_{jl} U_l \right]}$$

$$S = \frac{\log \left(\frac{v_{SL,p}}{8.31 \times 10^{-4}} \right)}{3.0}$$
$$U_1 = \frac{p_L - 650}{496}, U_2 = \frac{\log \left(\frac{\mu_L}{3.1 \times 10^{-4}} \right)}{2.331}, U_3 = \frac{\sigma_L - 1.31 \times 10^{-2}}{5.89 \times 10^{-2}}, U_4 = \frac{\log \left(\frac{v_{SG}}{5.69 \times 10^{-4}} \right)}{3.5504},$$
$$U_5 = \frac{\log \left(\frac{\rho_G}{0.16} \right)}{2.8619}, U_6 = \frac{\log \left(\frac{d_p}{1.16 \times 10^{-3}} \right)}{1.121}, U_7 = \frac{\varepsilon - 0.335}{0.405}, U_8 = 1$$

ω_{ij}	1	2	3	4	5	6	
1	-159.9052	31.2349	32.2594	-2.7905	-21.0416	-1897.711	
2	-91.3126	24.9515	-35.6429	0.9966	-7.3064	1384.7173	
3	166.1496	-9.0432	-9.2068	3.0372	7.6226	530.4543	
4	4.9352	-2.9546	2.6833	-4.0469	0.4009	-74.0237	
5	-11.6428	7.7714	-24.2508	2.8118	1.8992	-1031.609	
6	98.8105	8.2077	-5.8236	3.4281	5.1841	-814.2952	
7	-50.0169	-1.9587	18.8984	-0.1517	2.0671	2844.592	
8	98.6425	-22.8549	-5.3161	-1.7911	8.7671	1362.526	
ω_j	1	2	3	4	5	6	7
	0.6044	-0.8565	0.5066	2.7093	-0.7541	0.4251	-0.3127



Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$\rho_L=650-1146 \text{ kg/m}^3$, $\rho_G=0,16-116,4 \text{ kg/m}^3$, $\mu_L=3,1 \cdot 10^{-4}-6,63 \cdot 10^{-2} \text{ kg/(m}^*\text{s)}$,

$\mu_G=1,5 \cdot 10^{-5}-1,96 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m}^*\text{s)}$, $\sigma_L=0,0131-0,072 \text{ N/m}$,

$d_p=0,00116-0,0152 \text{ mm}$, $D=1,4 \cdot 10^{-2}-51 \cdot 10^{-2} \text{ m}$, $\varepsilon=0,335-0,74$,

$\phi_p=0,338-1,0$, $v_{SL}=1,0 \cdot 10^{-4}-4,14 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$, $v_{SG}=5,69 \cdot 10^{-4}-3,19 \text{ m/s}$,

$P=1,0-100 \text{ bar}$

HUOMIO! S-termissä logaritmin sisällä oleva, artikkelissa julkaistu arvo $8,31 \cdot 10^{-4}$ on virheellinen. Oikea arvo on $1,0 \cdot 10^{-4}$.

LIITE 3.

Al-Dahhan *et al.* (1998) [37] laajennettu Holubin painehäviömalli korreloiduilla vuorovaikutusparametreillä.

$$\Psi_G = \frac{\Delta P/H}{\rho_G \cdot g} + 1 = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_L} \right)^3 \left[\frac{E_1 (Re_G - f_s (\varepsilon - \varepsilon_L) Re_i)}{\phi_p^2 Ga_G} + \frac{E_2 (Re_G - f_s (\varepsilon - \varepsilon_L) Re_i)^2}{\phi_p Ga_G} \right]$$

$$\Psi_L = \frac{\Delta P/H}{\rho_L \cdot g} + 1 = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_L} \right)^3 \left[\frac{E_1 Re_L}{\phi_p^2 Ga_L} + \frac{E_2 (Re_L)^2}{\phi_p Ga_L} \right] + f_s \frac{(\varepsilon - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \left(1 - \frac{\rho_G}{\rho_L} - \Psi_L \right)$$

$$Re_i = \Phi_L \eta_L \quad 0 < \eta_L < 5$$

$$Re_i = \Phi_L (-3.05 + 5 \ln(\eta_L)) \quad 5 < \eta_L < 30$$

$$Re_i = \Phi_L (5.5 + 2.5 \ln(\eta_L)) \quad \eta_L > 30$$

missä:

$$\Phi_L = \frac{10}{E_1^{0.75}} \frac{v_L}{v_G} \sqrt{\Psi_L Ga_L \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon^3} \left(1 + f_s \frac{(\varepsilon - \varepsilon_L) \rho_G \Psi_G}{\varepsilon_L \rho_L \Psi_L} \right)}$$

$$\eta_L = \frac{1}{5 E_1^{0.25}} \sqrt{\Psi_L Ga_L \left(\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} \right)^3 \left(1 + f_s \frac{(\varepsilon - \varepsilon_L) \rho_G \Psi_G}{\varepsilon_L \rho_L \Psi_L} \right)}$$

$$\Psi_L = 1 + \frac{\rho_G}{\rho_L} (\Psi_G - 1)$$

$$f_s = -4,4 * 10^{-2} Re_G^{0,15} Re_L^{0,15}$$

$$f_v = -2,3 * Re_G^{0,05} Re_L^{-0,05}$$

$$Re_\alpha = \frac{u_\alpha d_p}{v_\alpha (1 - \varepsilon)}$$

$$Ga_\alpha = \frac{g d_p^3 \varepsilon^3}{v_\alpha^2 (1 - \varepsilon)^3}$$

$$Re_i = \frac{u_{il} d_p}{v_L (1 - \varepsilon)}$$

f_s ja f_v korreloitu alueella:

$P=3,5-50$ bar, $u_G=0,01-0,117$ m/s, $G_G=6,4*10^{-3}-4,03$ kg/(m²*s) ,

$u_L=0,042*10^{-2}-0,41*10^{-2}$ m/s, $G_L=0,42-4,1$ kg/(m²*s)

LIITE 4.

Ergunin parametrien laskentaan tehdyn neuroverkkomallin kaavat ja parametrit [38].

$$S_1 = \frac{E_1 - 35.0}{345} \quad \text{and} \quad S_2 = \frac{E_2 - 0.63}{2.91}$$

$$U_1 = \frac{d_p - 0.00114}{0.00515} \quad U_2 = \frac{d_c - 0.0219}{0.2781} \quad U_3 = \frac{\phi - 0.75}{0.25} \quad U_4 = \frac{\epsilon - 0.26}{0.23}$$

$$U_5 = 1$$

ω_{ij}	1	2	3	4	5	6	7	8
1	-33.3862	16.0868	-44.9879	-28.5733	-52.2660	-4.3879	-19.7709	-43.5459
2	-11.7138	-25.8297	1.4835	-17.8114	-39.9019	-19.8660	-39.6969	8.4842
3	11.4772	2.5285	-7.1554	4.6443	50.0182	29.9996	11.6226	26.9603
4	-35.0969	-32.9885	-59.4323	-21.6510	52.3405	-4.8121	0.7970	-48.6549
5	16.0804	4.3801	29.5109	14.3006	-4.8844	-14.6521	-13.3545	28.6635
	1	2	3	4	5	6	7	8
ω_{j1}	-11.7547	19.4895	-22.3442	10.2955	6.2857	2.7051	11.7742	-1.9215
ω_{j2}	2.5634	57.3052	-61.2694	-3.2538	41.1309	0.0496	34.3030	-2.5728
				</				

Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$\rho_L=650-1204 \text{ kg/m}^3$, $\rho_G=0,16-93,1 \text{ kg/m}^3$,

$\mu_L=3,0 \cdot 10^{-4}-5,7 \cdot 10^{-2} \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}$, $\mu_G=1,7 \cdot 10^{-5}-2,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}$,

$\sigma_L=0,0184-0,0777 \text{ N/m}$, $d_p=0,00114-0,00629 \text{ mm}$, $D=2,19 \cdot 10^{-2}-0,3 \text{ m}$,

$\epsilon=0,26-0,49$, $\phi_p=0,75-1,0$, $P=1,0-100 \text{ bar}$, $T=13-350 \text{ }^\circ\text{C}$,

$v_{SL}=9,0 \cdot 10^{-6}-2,45 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$, $v_{SG}=2,0 \cdot 10^{-4}-4,082 \text{ m/s}$

Parametrien rajat:

$E_1=35-380$, $E_2=0,63-3,54$

Kaksoislovimalli (Iliuta ja Larachi (2000) [39]).

$$\begin{aligned}\Psi_L &= \frac{\Delta P/H}{\rho_L \cdot g} + 1 = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_L}\right)^3 \left[\eta_e \frac{E_1 Re_L}{\phi_p^2 Ga_L} + \eta_e \frac{E_2 (Re_L)^2}{\phi_p Ga_L} \right] + f_s \left(\frac{\eta_e \varepsilon}{\varepsilon_L} - 1 \right) \left(1 - \frac{\rho_G}{\rho_L} - \Psi_L \right) \\ \Psi_G &= \frac{\Delta P/H}{\rho_G \cdot g} + 1 = \eta_e \frac{\varepsilon^3}{(\varepsilon - \varepsilon_L/\eta_e)^2 (\varepsilon - \varepsilon_L)} \left\{ E_1 \frac{Re_G - f_v (\varepsilon - \varepsilon_L/\eta_e) Re_i}{\phi_p^2 Ga_G} + E_2 \frac{[Re_G - f_v (\varepsilon - \varepsilon_L/\eta_e) Re_i]^2}{\phi_p Ga_G} \right\} \\ &+ (1 - \eta_e) \frac{\varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_L} \left\{ E_1 \frac{Re_G}{\phi_p^2 Ga_G} + E_2 \frac{Re_G^2}{\phi_p Ga_G} \right\}\end{aligned}$$

missä:

$$\begin{aligned}Re_i &= \Phi_L \eta_L & 0 < \eta_L < 5 \\ Re_i &= \Phi_L (-3.05 + 5 \ln(\eta_L)) & 5 < \eta_L < 30 \\ Re_i &= \Phi_L (5.5 + 2.5 \ln(\eta_L)) & \eta_L > 30\end{aligned}$$

$$\Phi_L = \frac{10}{E_1^{0.75}} \frac{v_L}{v_G} \sqrt{\Psi_L Ga_L \frac{\varepsilon_L}{\eta_e \varepsilon^3} \left(1 + f_s \left(\frac{\eta_e \varepsilon}{\varepsilon_L} - 1 \right) \frac{\rho_G \Psi_G}{\rho_L \Psi_L} \right)}$$

$$\eta_L = \frac{1}{5 E_1^{0.25}} \sqrt{\Psi_L Ga_L \left(\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon \eta_e} \right)^3 \left(1 + f_s \left(\frac{\eta_e \varepsilon}{\varepsilon_L} - 1 \right) \frac{\rho_G \Psi_G}{\rho_L \Psi_L} \right)}$$

$$\Psi_L = 1 + \frac{\rho_G}{\rho_L} (\Psi_G - 1)$$

$$f_s = -4.4 * 10^{-2} Re_G^{0.15} Re_L^{0.15}$$

$$f_v = -2.3 * Re_G^{0.05} Re_L^{-0.05}$$

$$\eta_e = \frac{\phi_p^2}{2 E_1} \left(\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} \right)^2 \left(\Psi_L - 1 + \frac{\rho_G}{\rho_L} \right) \frac{Ga_L}{Re_L} f_s$$

$$+ \left\{ \left[\frac{\phi_p^2}{2 E_1} \left(\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} \right)^2 \left(\Psi_L - 1 + \frac{\rho_G}{\rho_L} \right) \frac{Ga_L}{Re_L} f_s \right]^2 - \frac{\phi_p^2}{E_1} \left(\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} \right)^3 \left(\Psi_L - 1 + \frac{\rho_G}{\rho_L} \right) \frac{Ga_L}{Re_L} f_s + \frac{2 \phi_p^2}{3 E_1} \left(\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} \right)^3 \Psi_L \frac{Ga_L}{Re_L} \right\}^{1/2}$$

$$\frac{a_{GL}}{a_s} = \eta_e \left(1 - \frac{\varepsilon_{LS}}{\varepsilon_L} \right) \quad \varepsilon_{LS} = \frac{1}{20 + 0.9 E \ddot{o}}$$

$$Re_\alpha = \frac{u_\alpha d_p}{v_\alpha (1 - \varepsilon)} \quad Ga_\alpha = \frac{g d_p^3 \varepsilon^3}{v_\alpha^2 (1 - \varepsilon)^3} \quad Re_i = \frac{u_{iL} d_p}{v_G (1 - \varepsilon)}$$

Korrelaatiota testattu Al-Dahhanin ja Dudukovicin (1995,1996) [40, 41] julkaisemilla koetuloksilla paineessa P=3,1-49,3 bar.

Laajennettuun Holubin malliin sekä kaksoislovimalliin rakennettu neuroverkkoarkkitehtuuri, kaavat ja parametrit (Iliuta *et al.* (2002) [43]).

$$S_k = \left\{ 1 + \exp \left[- \sum_{j=1}^{J+1} \omega_j H_j \right] \right\}^{-1} \quad H_j = \left\{ 1 + \exp \left[- \sum_{i=1}^{I+1} \omega_{ij} U_i \right] \right\}^{-1}$$

$$1 \leq j \leq J$$

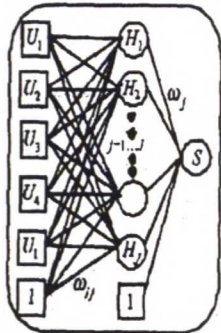
$$k = 1, 2$$

$$H_{j+1} = 1$$

$$U_{i+1} = 1$$

$$S_1 = \frac{f_s + 0.40605}{0.34624}$$

$$S_2 = \frac{f_s + 73.23487}{73.22987}$$



$$U_1 = \frac{\log \left(\frac{Re_L}{0.039019} \right)}{3.7404}$$

$$U_2 = \frac{\log \left(\frac{Re_G}{0.22933} \right)}{4.071}$$

$$U_3 = \frac{\log \left(\frac{Fr_L}{8 \times 10^{-8}} \right)}{5.41965}$$

$$U_4 = \frac{\log \left(\frac{We_L}{1 \times 10^{-7}} \right)}{5.37724}$$

$$U_5 = \frac{\log \left(\frac{X_L}{5.6108 \times 10^{-3}} \right)}{4.87854}$$

$$U_6 = \frac{\log \left(\frac{St_L}{6.7 \times 10^{-7}} \right)}{3.31514}$$

f_s ($I = 6, J = 4$)

ω_{ij}	1	2	3	4
1	-2.04762	2.31886	-0.83702	-8.84999
2	-0.91860	4.61728	-1.54902	-7.29655
3	-0.22216	0.08685	-0.12387	0.69649
4	0.71032	-0.23990	-0.37687	1.75205
5	0.61891	1.50895	-0.15828	0.19676
6	-0.34661	-0.55422	0.26257	-1.02562
7	-1.37119	0.88381	2.07784	14.28010

ω_j	1	2	3	4	5
	9.06456	-12.7646	5.77355	12.7819	-3.48074

$$Re_L = \frac{\nu_{SL} \rho_L d_p}{\mu_L (1 - \varepsilon)} \quad 1.70 \times 10^{-2} \leq Re_L \leq 163$$

$$Re_G = \frac{\nu_{SG} \rho_G d_p}{\mu_G (1 - \varepsilon)} \quad 2.2 \times 10^{-1} \leq Re_G \leq 2464$$

$$Fr_L = \frac{v_{SL}^2}{g d_p} \quad 4.17 \times 10^{-8} \leq Fr_L \leq 2.1 \times 10^{-2}$$

$$We_L = \frac{v_{SL}^2 d_p \rho_L}{\sigma_L} \quad 8.0 \times 10^{-8} \leq We_L \leq 1.7 \times 10^{-2}$$

$J_v (I=6, J=5)$					
ω_y	1	2	3	4	5
1	3.77979	-2.40059	3.31552	0.97018	0.85101
2	-5.27514	8.18151	-9.31204	2.10341	-0.44806
3	9.47739	-10.7334	-5.59548	-2.95109	3.61424
4	-7.83804	7.81526	1.27387	1.98125	-1.10049
5	-7.87526	7.27133	-15.2227	4.68499	3.28618
6	6.36993	3.42303	2.38604	-4.75085	9.21586
7	-2.83288	-7.97874	10.161	0.52256	-6.56962
ω_j	1	2	3	4	5
	10.789	9.3055	6.0280	17.199	6.3972

$$X_L = \frac{v_{SL} \rho_L^{1/2}}{v_{SG} \rho_G^{1/2}} \quad 5.4 \times 10^{-3} \leq X_L \leq 4.24 \times 10^2$$

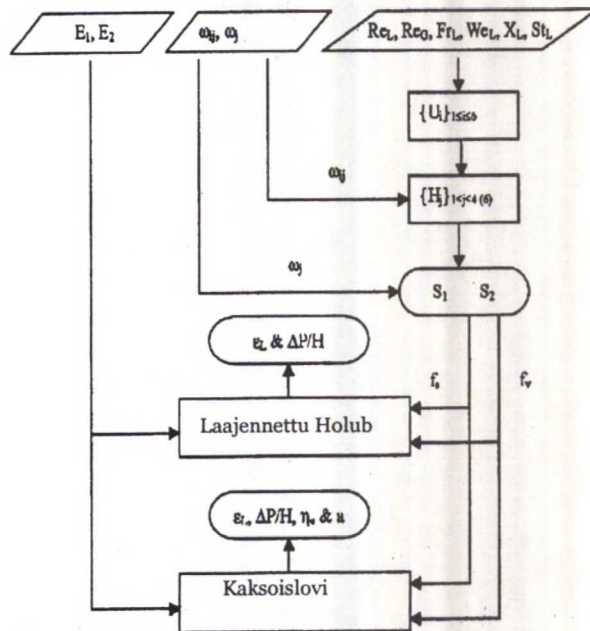
$$St_L = \frac{\mu_L v_{SL}}{\rho_L g d_p^2} \quad 2.0 \times 10^{-6} \leq St_L \leq 2.7 \times 10^{-3}$$

$$-0.406 \leq f_s \leq -0.0598$$

$$-73.23 \leq f_v \leq -0.0051$$

$$6$$

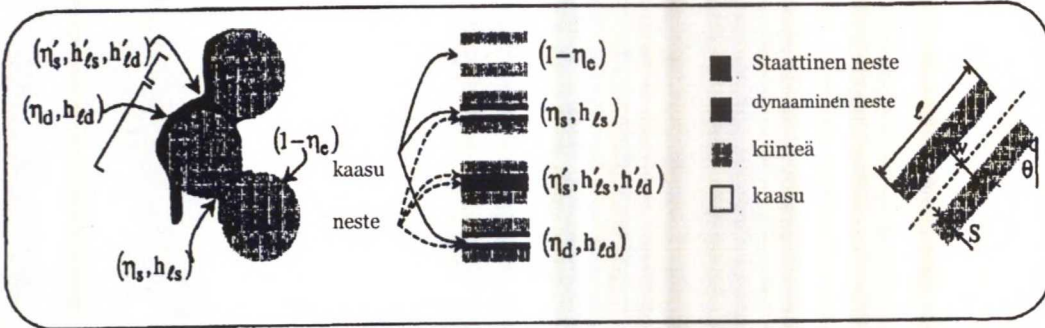
ω_j	1	2	3	4	5
	10.789	9.3055	6.0280	17.199	6.3972



Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$$\rho_L = 650 - 1204 \text{ kg/m}^3, \rho_G = 0,16 - 93,1 \text{ kg/m}^3,$$
$$\mu_L = 3,07 \cdot 10^{-4} - 6,62 \cdot 10^{-2} \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}), \mu_G = 1,5 \cdot 10^{-5} - 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}),$$
$$\sigma_L = 0,0184 - 0,0777 \text{ N/m}, d_p = 0,00114 - 0,006 \text{ mm}, D = 2,19 \cdot 10^{-2} - 0,3 \text{ m},$$
 $\varepsilon=0,263-0,46, \phi_p=0,69-1,0, P=1,0-100 \text{ bar}, T=13-350 \text{ }^{\circ}\text{C},$
$$E_1=35-334, E_2=0,63-4,05, v_{SL}=9,0 \cdot 10^{-6}-4,2 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}, v_{SG}=0,0-4,08 \text{ m/s}$$

Neljän loven painehäviömalli (Iliuta *et al.* (2000) [45]).



$$\Psi_s = \frac{(1-\eta_c)\epsilon^3}{(\epsilon-\epsilon_1)^3} \left(E_1 \frac{Re_1}{Ga_1} \frac{\epsilon-\epsilon_1}{\epsilon} + E_2 \frac{Re_1^2}{Ga_1} \right) + \frac{\eta_c \epsilon^3}{(\epsilon-\epsilon_1)^3} \left(E_1 \frac{Re_1}{Ga_1} \frac{\epsilon-\epsilon_1}{\epsilon-h_{1d}/\eta_c} + E_2 \frac{Re_1^2}{Ga_1} \right) + \frac{\eta_d \epsilon^3}{(\epsilon-\epsilon_1)^3} \\ \times \left\{ E_1 \frac{Re_1 - f_v(\epsilon-\epsilon_1)Re_1}{Ga_1} \frac{\epsilon-\epsilon_1}{\epsilon-h_{1d}/\eta_d} + E_2 \frac{[Re_1 - f_v(\epsilon-\epsilon_1)Re_1]^2}{Ga_1} \right\}$$

$$\Psi_l = E_1 \frac{\epsilon^3 \left(\eta_d^2 + \eta_b^2 \frac{h_{1d}}{h'_{1d}} \right)}{\epsilon_1 h_{1d}^2} \frac{Re_1}{Ga_1} + E_2 \frac{\epsilon^3 (\eta_d + \eta_b)}{\epsilon_1^2 h_{1d}} \frac{Re_1^2}{Ga_1} - \Psi_l \frac{h'_{1d}}{h_{1d}} + f_s \left(1 - \Psi_l - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \frac{\epsilon \eta_d - h_{1d}}{h_{1d}}$$

$$\epsilon_1 = h_{1d} + h'_{1d} + h_{1s} + h'_{1s}$$

$$\epsilon_{1s} = h_{1s} + h'_{1s}$$

$$\eta_c = \eta_d + \eta_b + \eta'_b$$

$$\frac{\eta_d}{\eta_c} = \frac{h_{1d}}{h_{1d} + \epsilon_{1s}}$$

$$h'_{1d} = \eta'_b (\epsilon - h'_{1s}/\eta'_b)$$

$$\frac{\eta_b}{\eta'_b} = \frac{1 - \eta_c}{\eta_d}$$

$$\frac{h_{1s}}{h'_{1s}} = \frac{1 - \eta_c}{\eta_d}$$

$$\frac{h_{1s}}{\epsilon_{1s}} = \frac{1 - \eta_c}{1 - \eta_c + \eta_d}$$

$$\left(1 - \frac{\phi^2 h_{1d} \epsilon_1}{E_1 \epsilon^2} \frac{Ga_1}{Re_1} \frac{\rho_s}{\rho_l} f_s \Psi_s \right) \eta_d^2 + \frac{\phi^2 h_{1d}^2 \epsilon_1}{E_1 \epsilon^3} \frac{Ga_1}{Re_1} \frac{\rho_s}{\rho_l} f_s \Psi_s \eta_d - \frac{2\phi^2 h_{1d}^2 \epsilon_1}{3E_1 \epsilon^3} \frac{Ga_1}{Re_1} \Psi_l = 0$$

LIITE 7. (2/2)

$$\Psi_L = 1 + \frac{\rho_G}{\rho_L} (\Psi_G - 1)$$

$$Re_i = \Phi_L \eta_L \quad 0 < \eta_L < 5$$

$$Re_i = \Phi_L (-3.05 + 5 \ln(\eta_L)) \quad 5 < \eta_L < 30$$

$$Re_i = \Phi_L (5.5 + 2.5 \ln(\eta_L)) \quad \eta_L > 30$$

$$\Phi_L = \frac{10}{E_i^{0.75}} \frac{v_L}{v_G} \sqrt{\Psi_L Ga_L \frac{\epsilon_L}{\eta_e \epsilon^3} \left(1 + f_s \eta_e \frac{\epsilon - (\epsilon_L / \eta_e) \rho_G \Psi_G}{\epsilon_L \rho_L \Psi_L} \right)}$$

$$\eta_L = \frac{1}{5 E_i^{0.25}} \sqrt{\Psi_L Ga_L \left(\frac{\epsilon_L}{\epsilon \eta_e} \right)^3 \left(1 + f_s \eta_e \frac{\epsilon - (\epsilon_L / \eta_e) \rho_G \Psi_G}{\epsilon_L \rho_L \Psi_L} \right)}$$

$$f_s = -4.4 * 10^{-2} Re_G^{0.15} Re_L^{0.15}$$

$$f_v = -2.3 * Re_G^{0.05} Re_L^{-0.05}$$

$$\epsilon_{LS} = \frac{1}{20 + 0.9 Eö}$$

$$Re_\alpha = \frac{u_\alpha d_p}{v_\alpha (1 - \epsilon)}$$

$$Ga_\alpha = \frac{g d_p^3 \epsilon^3}{v_\alpha^2 (1 - \epsilon)^3}$$

$$Re_i = \frac{u_{iL} d_p}{v_G (1 - \epsilon)}$$

Korrelaatiota testattu Al-Dahhanin ja Dudukovicin (1995,1996) [40, 41] julkaisemilla koetuloksilla paineessa P=3,1-49,3 bar.

Iliuta *et al.* (1999a, 1999b) [46, 47] neuroverkkomalli LIR- ja HIR-alueiden painehäviölle sekä kokonaisnestesisällölle.

Kaikille yhtälöille pätee:

$$S_k = \frac{1}{1 + \exp\left(-\sum_{j=1}^{J+1} \omega_{jk} H_{jk}\right)}$$

$$H_{jk} = \frac{1}{1 + \exp\left(-\sum_{i=1}^{I+1} \omega_{ijk} U_{ik}\right)}$$

LIR-alueen painehäviö (I=6, J=3, k=1):

$$S_1 = \frac{\log \psi_L - 0,0004341}{1,4225}$$

$$U_{11} = \frac{\log Re_L + 3,301}{5,332}, \quad U_{21} = \frac{\log Re_G + 0,7113}{3,6513}, \quad U_{31} = \frac{\log We_L + 8,199}{6,5}$$

$$U_{41} = \frac{\log Ga_L - 0,5932}{4,9638}, \quad U_{51} = \frac{\log X_L + 3,688}{6,174}, \quad U_{61} = \frac{\log S_b - 0,2127}{0,4777}, \quad U_{71} = 1$$

LIITE 8. (2/4)

ω_{ijk}	1	2	3	
1	- 10.992	2.4807	- 6.1939	
2	- 1.1129	- 1.1107	- 0.2757	
3	4.1217	- 1.3762	1.8968	
4	6.8194	- 2.7529	2.9437	
5	1.4837	6.3772	3.7145	
6	- 9.9196	2.3686	1.8795	
7	4.6801	- 4.9743	- 1.3469	
ω_{jk}	1	2	3	4
	- 4.1543	5.3818	- 11.077	5.3989

HIR-alueen painehäviö (I=6, J=4, k=2):

$$S_2 = \frac{\log(\psi_L - 1) - 0,00173}{1,9273}$$

$$U_{12} = \frac{\log Re_L + 0,8105}{4,2025}, U_{22} = \frac{\log Re_G + 0,7102}{4,7122}, U_{32} = \frac{\log We_L + 4,148}{4,7102}$$

$$U_{42} = \frac{\log Ga_L - 1,025}{5,229}, U_{52} = \frac{\log X_G + 2,689}{4,052}, U_{62} = \frac{\log S_b - 0,2068}{0,6869}, U_{72} = 1$$

1	2	3	4	5	ω_{ijk}
7.0682	1.4293	-25.119	0.5418		
3.3369	6.8198	4.8916	2.2005		
6.8822	-12.295	12.385	1.1747		
9.5809	6.4141	12.8946	-2.2063		
12.652	-10.718	-6.1431	-1.6759		
3.3685	-4.1387	-5.4787	-0.3894		
-24.891	1.8018	2.6449	-1.0354		
1	2	3	4	5	ω_{jk}
0.7179	-3.9689	-3.0153	9.3007	-1.7629	

LIITE 8. (3/4)

LIR-alueen kokonaisnestesisältö (I=6, J=3, k=3):

$$S_3 = \frac{\log \varepsilon_L + 1,444}{1,0568}$$

$$U_{13} = \frac{\log Re_L + 3,301}{5,332}, U_{23} = \frac{\log Re_G + 0,7113}{3,6513}, U_{33} = \frac{\log We_L + 8,199}{6,5}$$

$$U_{43} = \frac{\log X_G + 2,486}{6,174}, U_{53} = \frac{\log S_b - 0,2127}{0,4777}, U_{63} = \frac{\log Ga_L - 0,5932}{4,9638}, U_{63} = 1$$

ω_{ij}	1	2	3
1	-36.3099	-1.9341	-0.7394
3	5.5065	-11.4301	0.0303
3	6.2849	-12.9412	0.9952
4	-15.7747	-7.6521	-0.7436
5	-0.8388	-19.8081	0.3980
6	23.3580	5.6955	-0.0977
7	7.0542	33.9839	0.1543

ω_j	1	2	3	4
	-1.4127	0.9799	13.7508	-7.8015

HIR-alueen kokonaisnestesisältö (I=5, J=3, k=4):

$$S_4 = \frac{\log \varepsilon_L + 1,334}{1,1286}$$

$$U_{14} = \frac{\log Re_L + 0,8105}{4,2485}, U_{24} = \frac{\log Re_G + 0,7102}{4,7122}, U_{34} = \frac{\log We_L + 4,148}{4,7104}$$

$$U_{44} = \frac{\log X_G + 2,7}{4,063}, U_{54} = \frac{\log S_b - 0,2068}{1,2942}, U_{64} = 1$$

ω_{ijk}	1	2	3	
1	6.0348	0.2802	-3.7911	
2	-12.109	-1.7726	-4.9196	
3	7.7252	1.5459	1.1971	
4	12.284	1.2549	-0.2544	
5	4.9012	1.2677	-2.4586	
6	-6.6222	-0.9554	7.4732	
ω_{jk}	1	2	3	4
	-2.3353	11.678	2.4081	-5.6117

Kaavoissa

$$S_b = \frac{a_s d_h}{(1 - \varepsilon)}$$

$$Re_\alpha = \frac{u_\alpha d_p}{v_\alpha (1 - \varepsilon)}$$

$$Ga_L = \frac{g d_p^3 \varepsilon^3}{v_L^2 (1 - \varepsilon)^3}$$

Korrelaatioita testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$\rho_L=650\text{-}13545\text{ kg/m}^3$, $\rho_G=0,16\text{-}116,4\text{ kg/m}^3$,
 $\mu_L=3,0\cdot10^{-4}\text{-}0,472\text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$, $\mu_G=1,5\cdot10^{-5}\text{-}2,4\cdot10^{-5}\text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$,
 $\sigma_L=0,01\text{-}0,485\text{ N/m}$, $d_p=0,0001\text{-}0,0564\text{ mm}$, $D=1,4\cdot10^{-2}\text{-}0,51\text{ m}$,
 $\varepsilon=0,26\text{-}0,94$, $\phi_p=0,133\text{-}1,0$, $P=1,0\text{-}100\text{ bar}$, $T=13\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$,
 $v_{SL}=9,0\cdot10^{-6}\text{-}1,645\cdot10^{-1}\text{ m/s}$, $v_{SG}=2,0\cdot10^{-4}\text{-}4,5\text{ m/s}$

Parametrien rajat:

$Re_L=1,50\cdot10^{-2}\text{-}2,7\cdot10^3$, $Re_G=1,94\cdot10^{-1}\text{-}1,0\cdot10^4$, $We_L=1,0\cdot10^{-7}\text{-}3,65$,
 $X_L=6,85\cdot10^{-3}\text{-}5,01\cdot10^2$, $\varepsilon_L=0,042\text{-}0,62$, $\psi_L=2,843\text{-}6,223\cdot10^4$

Iliuta *et al.* (1999c) [60] neuroverkkomalli kaasui- ja nestefilmin aineensiirtokertoimille sekä kaasui-neste-rajapinnan pinta-alalle.

$$S = \frac{1}{1 + \exp[-\sum_{j=1}^{J+1} \omega_j H_j]}$$

$$H_j = \frac{1}{1 + \exp[-\sum_{i=1}^{I+1} \omega_{ij} U_i]}$$

$$Sh_L (I = 6, J = 13)$$

$$S = \frac{\log\left(\frac{Sh_L}{0.3359}\right)}{5.2428}$$

$$U_1 = \frac{\log\left(\frac{Re_L}{1.994 \times 10^{-1}}\right)}{4.898}, \quad U_2 = \frac{\log\left(\frac{We_L}{1.851 \times 10^{-6}}\right)}{6.298}, \quad U_3 = \frac{\log\left(\frac{X_G}{2.636 \times 10^{-3}}\right)}{4.918}$$

$$U_4 = \frac{\log\left(\frac{Mo_L}{2.545 \times 10^{-13}}\right)}{10.114}, \quad U_5 = \frac{\log\left(\frac{Sc_L}{44.33}\right)}{4.042}, \quad U_6 = \frac{\log\left(\frac{S_b}{2.552}\right)}{1.9011}, \quad U_7 = 1$$

$$Sh_G (I = 6, J = 8)$$

$$S = \frac{\log\left(\frac{Sh_G}{1.311 \times 10^{-4}}\right)}{6.752}$$

$$U_1 = \frac{\log\left(\frac{Re_L}{2.089 \times 10^{-1}}\right)}{2.6751}, \quad U_2 = \frac{\log\left(\frac{St_L}{4.323 \times 10^{-7}}\right)}{3.615}, \quad U_3 = \frac{\log\left(\frac{We_G}{1.711 \times 10^{-7}}\right)}{6.8823}$$

$$U_4 = \frac{\log\left(\frac{X_G}{8.288 \times 10^{-1}}\right)}{0.55765}, \quad U_5 = \frac{\log\left(\frac{Sc_G}{2.328 \times 10^{-3}}\right)}{4.359}, \quad U_6 = \frac{\log\left(\frac{S_b}{1.740}\right)}{2.0205}, \quad U_7 = 1$$

$$ad_h/(1-\varepsilon) (I = 7, J = 11)$$

$$S = \frac{\log\left(\frac{ad_h/(1-\varepsilon)}{9.952 \times 10^{-3}}\right)}{4.741}$$

$$U_1 = \frac{\log\left(\frac{Re_L}{1.007 \times 10^{-1}}\right)}{4.077}, \quad U_2 = \frac{\log\left(\frac{Re_G}{1.709}\right)}{3.4213}, \quad U_3 = \frac{\log\left(\frac{We_L}{1.275 \times 10^{-5}}\right)}{5.2032}$$

$$U_4 = \frac{\log\left(\frac{Fr_L}{1.088 \times 10^{-3}}\right)}{5.0172}, \quad U_5 = \frac{\log\left(\frac{X_G}{1.078 \times 10^{-2}}\right)}{3.651}, \quad U_6 = \frac{\log\left(\frac{Eö}{2.674 \times 10^{-2}}\right)}{4.906}$$

$$U_7 = \frac{\log\left(\frac{S_b}{1.655}\right)}{2.1742}, \quad U_8 = 1$$

joissa

$$Mo_L = \frac{g\mu_L^4}{\rho_L \sigma^3} \quad Eö' = \frac{\rho_L g d_e^2 \varepsilon^2 \phi_p^2}{\sigma(1-\varepsilon)^2} \quad Sh_\alpha = \frac{k_\alpha a_{GL} d_h^2}{D_\alpha},$$

Korrelaatioita testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$\rho_L=805-1450 \text{ kg/m}^3$, $\rho_G=0,937-57,46 \text{ kg/m}^3$,

$\mu_L=6,32 \cdot 10^{-4}-0,0472 \text{ kg/(m}^2\text{s)}$, $\mu_G=1,66 \cdot 10^{-5}-2,6 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m}^2\text{s)}$,

$D_L=4,76 \cdot 10^{-11}-4,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{/s}$, $D_G=6,6 \cdot 10^{-6}-1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{/s}$,

$\sigma_L=0,0106-0,0777 \text{ N/m}$, $d_p=0,00054-0,0264 \text{ mm}$, $D=2,3 \cdot 10^{-2}-0,3 \text{ m}$,

$\varepsilon=0,263-0,94$, $\phi_p=0,133-1,0$, $P=1,0-51 \text{ bar}$, $T=19-30,5 \text{ }^\circ\text{C}$,

$v_{SL}=3,0 \cdot 10^{-4}-1,488 \cdot 10^{-1} \text{ m/s}$, $v_{SG}=1,289 \cdot 10^{-3}-4,5 \text{ m/s}$

Parametrien rajat:

$k_{La}=2,13 \cdot 10^{-3}-7,04 \text{ 1/s}$, $k_{Ga}=2,36 \cdot 10^{-3}-6,94 \text{ 1/s}$, $a=23,4-9070 \text{ 1/m}$

Larachi *et al.* (2001) [65] neuroverkkomalli katalyytin kastumisen laskemiseen.

$$S = \frac{1}{1 + \exp\left(-\sum_{j=1}^8 \omega_j H_j\right)}$$

$$H_j = \frac{1}{1 + \exp\left(-\sum_{i=1}^{I+1} \omega_{ij} U_i\right)}$$

$S = \frac{\eta_e - 0.17}{0.83} \quad U_1 = \frac{\log(\text{Re}_{\ell g}) - 0.271842}{3.950878} \quad U_2 = \frac{\log(\text{St}_{\ell}) + 5.84164}{3.57484}$							
$U_3 = \frac{\log(\text{Fr}_{\ell}) + 6.5986}{5.52955} \quad U_4 = \frac{\log(\text{Ga}_{\ell}) - 2.43297}{3.58464} \quad U_5 = \frac{\log(\text{Sb}) - 0.369216}{0.332352} \quad U_6 = 1 \quad H_8 = 1$							
ω_j	1	2	3	4	5	6	7
1	4.19968	-0.259888	-0.481944	11.4991	-2.02498	3.10936	-2.13749
2	-10.0386	-5.88365	-0.393829	7.51315	-12.4709	-3.0791	3.12087
3	9.61655	10.5134	-6.64832	-8.71024	10.9642	6.14818	-1.32697
4	0.87737	-3.9468	-6.38033	-8.66964	2.62594	-15.556	8.72525
5	-4.44327	3.68511	-0.238838	11.9850	6.96582	-24.3462	-6.71659
6	-5.38237	-1.25289	-12.8234	-0.087999	-4.02972	17.7918	-3.91923
ω_j	1	2	3	4	5	6	7
	8.18548	5.34465	-2.80463	-6.65745	4.78822	5.02297	-10.459
							-1.03008

$$\text{Re}_{\ell g} = \frac{(u_L + u_G)d_e}{v_L(1-\varepsilon)},$$

$$\text{Ga}_L = \frac{gd_p^3 \varepsilon^3}{v_L^2(1-\varepsilon)^3}$$

HUOMIO! Artikkelissa julkaistun U_4 :n nimittäjän arvo 3,58464 on virheellinen. Oikea arvo on 3,48137.

Korrelaatiota testattu ja parametrit sovitettu alueella:

$\rho_L=663-1048 \text{ kg/m}^3$, $\rho_G=0,08-4,3 \text{ kg/m}^3$,

$\mu_L=3,0 \cdot 10^{-4}-12 \cdot 10^{-3} \text{ kg/(m}^*\text{s)}$, $\mu_G=8,4 \cdot 10^{-6}-2 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m}^*\text{s)}$,

$\sigma_L=0,01-0,073 \text{ N/m}$, $d_e=0,0004-0,0069 \text{ mm}$, $D=0,009-0,15 \text{ m}$,

$\varepsilon=0,31-0,44$, $\phi_p=0,72-1,0$, $P=1,0-100 \text{ bar}$, $T=13-350 \text{ }^\circ\text{C}$,

$u_L=3,3 \cdot 10^{-5}-4,2 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$, $u_G=0,0-1,56 \text{ m/s}$

Parametrien rajat:

$Re_{lg}=1,87-16700$, $St_l=1,4 \cdot 10^{-6}-5,4 \cdot 10^{-3}$, $Fr_l=2,5 \cdot 10^{-7}-8,5 \cdot 10^{-2}$, $Gal=271-82100$,

$S_b=2,34-5,03$

LIITE 11. (1/2)

Syöttötiedoston esimerkki korrelaatioiden testaamiseen iso-okteenin hydrauksessa

```
&TITLE
USER='ANTTI', PROJE='DI-TYO'
PROBLE='ISO-OKTEENIN HYDRAUS'
&END
```

```
&UNITS
MODELS='TRICKL'
MAXITE=1      !Iteraatiokierrosten maksimimäärä
PILKKU='NO'
&END
```

```
&SOLVER
TOLFLW = 1.0D-4 !Maksimipoikkeama iteroinnissa
&END
```

Komponentit

- 1 589 MTBE
- 2 1222 dimeerit(di-isobuteeni, 2,4,4-trimetyyli-2-penteeni)
- 3 5002 trimeerit(tri-isobuteeni)
- 4 5100 tetrameerit(tetraisobuteeni)
- 5 406 iso-oktaani(2,2,4-trimetyylipentaani)
- 6 20 H₂
- 7 66 CH₄
- 8 292 2-metyylipentaani
- 9 293 3-metyylipentaani
- 10 363 p-xyleeni
- 11 1221 2,4,4-trimetyyli-1-penteeni

\$THERMO

```
COMPNU = 589, 1222, 5002, 5100, 406, 20, 66, 292, 293, 363, 1221
KTYPE = 'SRK-DG' !Daubertin ja Graboskin muunnelma Soave-Redlich-Kwongin !tilanyhtälöstä
IDAUGR = 1      !Vety lasketaan erityisellä alfa-yhtälöllä Soave-Redlich-Kwongin !tilanyhtälössä.
MDATA = 1
$END
```

\$CRDATA

```
PETNAM(2) = 'Dimeerit', 'Trimeerit', 'Tetrameerit'
MW(3) = 168.36, 224.48
DENS(3) = 2*0.95
TDEN(3) = 2*298.15
DMOM(2)=3*0.1 !Dipolimomentit tarvitaan kaasun diffuusiokertoimien laskennassa
DMOM(8)=2*0.1
DMOM(11)=0.1
```

!Krevelen ja Cherminin menetelmä puhtaan komponentin standardimuodostumis-Gibbsin !energian arvioimiseen

!Verman ja Doraiswamyn menetelmä puhtaan komponentin standardimuodostumisentalpian arvioimiseen

!lämpötilassa 298.15 K.

!Jobackin menetelmä kriittisen lämpötilan, kriittisen paineen, moolimassan, jäätymispisteen

!ja !normaalikiehumispisteen arvioimiseen.

LIITE 11. (2/2)

```
KRECHE(2,2) = 5, KRECHE(5,2) = 1, KRECHE(11,2) = 1
VEDGRO(1,3) = 6, VEDGRO(2,3) = 2, VEDGRO(4,3) = 2, VEDGRO(10,3) = 1
JOBGRO(1,3) = 6, JOBGRO(2,3) = 2, JOBGRO(4,3) = 2, JOBGRO(5,3) = 1,
JOBGRO(7,3) = 1
KRECHE(2,3) = 6, KRECHE(3,3) = 2, KRECHE(5,3) = 2, KRECHE(8,3) = 1
VEDGRO(1,4) = 9, VEDGRO(2,4) = 2, VEDGRO(4,4) = 3, VEDGRO(12,4) = 1
JOBGRO(1,4) = 9, JOBGRO(2,4) = 2, JOBGRO(4,4) = 3, JOBGRO(6,4) = 1,
JOBGRO(7,4) = 1
KRECHE(2,4) = 9, KRECHE(3,4) = 2, KRECHE(5,4) = 3, KRECHE(11,4) = 1
&END
```

&FLOWS

```
FNAME = 'FEED', 'H2'
FLOW1 = 0, 95.04, 4.547, 0.3369, 4*0, 0.07579, 2*0
FLOW2 = 5*0, 92.57, 7.43, 4*0
TEMP = 373.15, 373.15
PRES = 2*3.0
! FLOWDI = 2*KG'
FLOWDI = 2*KG/H'
FLOWTO(1) = 59373
FLOWTO(2) = 1150
FLOWEN = 2*COMPUTE'
&END
```

&KINE

&END

&TRICKL

```
UNNAME='DC-1'
FEEDS='FEED','H2'
PRODUC='LIQUID','GAS'
TUNITS=1
MTHREG=2 !virtausalueen laskentakorrelaatio
MTHBED=8 !kokonais-/dynaamisen nestesisällön laskentakorrelaatio
MTHBES=0 !staattisen nestesisällön laskentakorrelaatio
MTHPD=5 !painehäviön laskentakorrelaatio
MTHKGA=1 !tilavuusmittaisten kaasufilmin aineensiirtokertoimien laskentakorrelaatio
MTHKLA=5 !tilavuusmittaisten nestefilmin aineensiirtokertoimien laskentakorrelaatio
MTHKLS=6 !tilavuusmittaisten neste-kiinteä -aineensiirron aineensiirtokertoimien
!laskentakorrelaatio
MTHEFF=5 !katalyytin kastumisen laskentakorrelaatio
MTHMTR=1 !kaasu-neste -aineensiirron laskentametodi
MTHMTS=1 !neste-kiinteä -aineensiirron laskentametodi
MTHALF=2 !lämmönsiirtokertoimien laskentakorrelaatio
REATYP=752 !reaktiokinetiikka
DR=3, LR=2.2, !reaktorin mitat
RHOB=1000 !katalyytin bulkkitiheys
CATACT=0.03 !katalyytin aktiivisuus
!KLA=11*1D2
!KGA=11*1D2
ALFAL=1D6, ALFAG=1D6 !lämmönsiirtokertoimet kaasu- ja nestefilmissä
IPR=0
&END
```


Syöttötiedoston esimerkki vastavirtalaitteen testaamiseen iso-okteenin hydrauksessa

```
&TITLE
  USER='ANTTT',PROJEC='DI-TYO',PROBLE='ISO-OKTEENIN HYDRAUS',
&END
```

```
&UNITS
  MODELS='RATEDI'
  MAXITE=1, IPR=1
  UNFILE='c3ou.flw'
  PILKKU='NO'
&END
```

Komponentit

```
1 589 MTBE
2 1222 2,4,4-trimetyyli-2-penteeni
3 4035 trimeerit(tri-isobuteeni)
4 4047 tetrimeerit(tetraisobuteeni)
5 406 iso-oktaani(2,2,4-trimetyylipentaani)
6 20 H2
7 292 2-metyylipentaani
8 293 3-metyylipentaani
9 363 p-xyleeni
10 1221 2,4,4-trimetyyli-1-penteeni
```

```
&THERMO
  COMPNU = 589, 1222, 4035, 4047, 406, 20, 292, 293, 363, 1221
  KTYPE = 'SRK-DG', !Daubertin ja Graboskin muunnelma Soave-Redlich-Kwongin tilanyhtälöstä
  IDAUGR = 1 !Vety lasketaan erityisellä alfa-yhtälöllä Soave-Redlich-Kwongin tilanyhtälössä.
  MDATA = 1
&END
```

```
&CRDATA
  PETNAM(2) = 'TMP-2', 'Trimeerit', 'Tetrimeerit'
  DMOM(2)=3*0.1
  DMOM(7)=2*0.1 !Dipolimomentit tarvitaan kaasun diffuusiokertoimien laskennassa
  DMOM(10)=0.1
```

!Krevelen ja Cherminin menetelmä puhtaan komponentin standardimuodostumis-Gibbsin energian arvioimiseen

!Verman ja Doraiswamyn menetelmä puhtaan komponentin standardimuodostumisentalpian arvioimiseen

!lämpötilassa 298.15 K.

!Jobackin menetelmä kriittisen lämpötilan, kriittisen paineen, moolimassan, jäätymispisteen ja !normaalikiehumispisteen arvioimiseen.

```
VEDGRO(1,3) = 6, VEDGRO(2,3) = 2, VEDGRO(4,3) = 2, VEDGRO(10,3) = 1
JOBGRO(1,3) = 6, JOBGRO(2,3) = 2, JOBGRO(4,3) = 2, JOBGRO(5,3) = 1,
JOBGRO(7,3) = 1
KRECHE(2,3) = 6, KRECHE(3,3) = 2, KRECHE(5,3) = 2, KRECHE(8,3) = 1
VEDGRO(1,4) = 9, VEDGRO(2,4) = 2, VEDGRO(4,4) = 3, VEDGRO(12,4) = 1
JOBGRO(1,4) = 9, JOBGRO(2,4) = 2, JOBGRO(4,4) = 3, JOBGRO(6,4) = 1,
```

LIITE 12. (2/3)

```
JOBGRO(7,4)=1
KRECHE(2,4) = 9, KRECHE(3,4) = 2, KRECHE(5,4) = 3, KRECHE(11,4) = 1
&END
```

&FLOWS

```
FNAME = 'FEED', 'H2'
FLOW1 = 0, 19, 4.547, 0.3369, 3*0, 0.07579, 0, 76.04
FLOW2 = 5*0, 100, 4*0
TEMP = 353.15, 303.15
PRES = 2*3.0
FLOWDI = 2*'KG/H'
FLOWTO(1) = 59373.odo
FLOWTO(2) = 1150.odo
FLOWEN = 2*'COMPUTE'
&END
```

&RATEDI

```
UNNAME = 'VASTAVIRTAREAKTORI'
CABSOR = .true.           !Absorberityyppinen lauhdutin
BABSOR = .true.           !Absorberityyppinen kiehutin
FEEDS = 'FEED', 'H2
FPLATE = 30, 1           !Syöttöpohjat
PRODUC = 'BOTLIQ', 'TOPGAS',
PPLATE = 1, 30,           !Tuotepohjat
PPHASE = 'LIQUID', 'VAPOR', !Tuotefaasit
PLATES = 30,             !Pohjien lukumäärä
PCOND = 3.0, PSPEC=3.0,   !Lauhduttimen paine ja kolonnin paine
MTHDLM = 2,              !Kooijmanin ja Taylorin korrelaatio diffusiokertoimille
```

```
!Rate-based -mallin määrittelyt
MODIDE=0, MODCOL=1,
```

!Aineensiirtomallin määrittelyt

```
MTHKL(2) = 1,           !Ondan korrelaatio nesteen aineensiirtokertoimille
MTHKV(2) = 1,           !Ondan korrelaatio kaasun aineensiirtokertoimille
MTHAE(2) = 2,           !Bravon & Fairin korrelaatio kaasu-neste -rajapinnan pinta-alalle
MTHMTM(2) = 1,          !Bulkkipitoisuudet käytössä aineensiirron laskennassa
MTHREA(2) = 1,          !Reaktio nestebulkissa
ICMETO = 1,             !Askeleesta ulos menevät pitoisuudet samat kuin bulkissa
NTEMPL(3) = 30*2        !Pohjan 2 informaatio kopioidaan 30 kertaa alkaen pohjalta 3
MTHHCO = 0              !Chilton-Colburn -analogia lämmönsiirtokertoimille
```

!Pohjien määrittely

```
TYPPLA(2) = 4,          !Satunnaisesti pakattu kerros
DIACOL(2) = 3.0,        !Kolonnin halkaisija m
AREAP(2) = 300.00,      !Pakkauksen ominaispinta-ala m**2/m**3
ZPACK(2) = 2.0          !Yhden pakkaussegmentin korkeus m
Z(2) = 0.2              !Laskentasegmentin korkeus m
DIAP(2) = 0.01          !Pakkausmateriaalin ominaishalkaisija m
SURC(2) = 0.075         !Kriittinen pintajännitys, pakkauksen ominaisuus N/m
EPSPAK(2) = 0.6         !Pakkauksen huokoisuus m**3/m**3
DPPA(2) = 0.0do,        !Painehäviö/pohja Pa
CMASS(2) = 30*3         !Katalyytin määrä/pohja kg
REATYP = 752            !Reaktiokinetiikka
```

LIITE 12. (3/3)

```
!Ratkaisijan parametrit
TOLE = 1.0D-6,
TOLEI = 1.0D-6,
MAXITE = 600,
MAXIIE = 3,
STEP = .85,
TMIN = 200,
TMAX = 700,
VMIN = 0.1d-25,
VMAX = 10.1d6,
LMIN = 0.1d-25,
LMAX = 10.1d6,
MTHDMP = 2,
IPRINT = 60*0,
IPR = 3,
ISCALE = 1
TUNITS = 1.0d0
&END
```